Journal für praktische Chemie

N. F. Band 150, Heft 6—8 22. März 1938

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität Prag

# Synthese der homonuclearen Oxy-methyl-anthrachinone

Von **Hans Waldmann** und **Paula Sellner**

(Eingegangen am 6. Januar 1938)

Ullmann und Schmidt[1]) haben gefunden, daß auch freie Phenole mit Phthalsäureanhydrid unter Verwendung von Aluminiumchlorid zu den entsprechenden (Oxy-benzoyl)-o-benzoesäuren kondensiert werden können, wenn man die Komponenten bei höherer Temperatur (150°) und bei Gegenwart von Acetylentetrachlorid als Verdünnungsmittel aufeinander einwirken läßt. Zu den gleichen Ketosäuren gelangt man einfacher durch Kondensation der Komponenten in der Natrium–Aluminiumchloridschmelze bei etwa 120—130° (Außentemperatur). Bei höheren Reaktionstemperaturen erfolgt Ringschluß zu den entsprechenden Anthrachinonderivaten.

Auf diese Weise gab Phthalsäureanhydrid mit o-, m- und p-Kresol in Natrium–Aluminiumchlorid die gleichen Ketosäuren, wie sie Ullmann und Schmidt (a. a. O.) nach ihrem Verfahren beschrieben. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur der Schmelze erfolgte Ringschluß der Ketosäuren zu den möglichen Chinonen. Dies ist das schnellste Verfahren zur Darstellung der homonuclearen Oxy-methyl-anthrachinone, die nebeneinander entstehen und sich leicht trennen lassen. o-Kresol gab in der Hauptmenge 2-Oxy-3-methyl-anthrachinon, ferner 1-Oxy-2-methyl- und 1-Methyl-2-oxy-anthrachinon. Die beiden ersten Oxy-chinone wurden bereits auf verschiedene Weise dar-

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 2098 (1919).

gestellt[2]). Das 1-Methyl-2-oxy-anthrachinon beschrieben Bentley, Gardner und Weizmann[3]) als eine Substanz vom Schmelzpunkt „über 300°", tatsächlich hatten sie aber das 2-Oxy-3-methyl-anthrachinon in Händen. In letzter Zeit haben Mitter und Sen[4]) durch Erhitzen der 4'-Oxy-3'-methyl-2-benzoyl-benzoesäure mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad das 1-Methyl-2-oxy-anthrachinon vom Schmp. 211—212° erhalten. Das Chinon schmilzt aber bei 238°. Es wurde durch seinen Methyläther und seine Acetylverbindung charakterisiert, für die die genannten Autoren den Schmelzpunkt bei 125° angeben, aber bei 184° gefunden wurde.

m-Kresol gab bei seiner Kondensation mit Phthalsäureanhydrid das 1-Methyl-3-oxy- und in der Hauptmenge das 1-Oxy-3-methyl-anthrachinon. Dieses α-Oxy-methyl-anthrachinon ist wiederholt dargestellt worden[1]), [2]), [5]), [7]). Das 1-Methyl-3-oxy-anthrachinon haben Bistrzycki und Issel de Schepper[6]) aus dem 1-Methyl-3-oxy-9-anthron auf dem Wege über das m-Kresyl-phthalid gewonnen. Keimatsu, Hirano und Tanabe[7]) berichteten, das gleiche Chinon durch Ersatz des Chloratoms im 1-Methyl-3-chlor-anthrachinon über $-OCH_3$ durch —OH erhalten zu haben. Sie geben den Schmelzpunkt bei 285—286° und den seines Acetylderivates bei 151—152° an. Die Schmelzpunkte wurden bei 295 und 135° gefunden (Bistrzycki, a. a. O.).

Das Verhalten homonuclearer Oxy-methyl-anthrachinone bei der Nitrierung wurde von Eder und Manoukian (a. a. O.) im Falle des 1-Oxy-3-methyl-anthrachinons und von P. C. Mitta[8]) beim 2-Oxy-3-methyl-anthrachinon untersucht. Nachdem jetzt das 1-Methyl-3-oxy-anthrachinon leicht zugänglich war, wurde auch dessen Verhalten bei der Nitrierung geprüft. Mit einem und 2 Mol Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure resultierte das

---

[1]) Eder, Widmer u. Bütler, Helv. chim. Acta **7**, 342 (1924); Bistrzycki u. Zen-Ruffinen, Helv. chim. Acta **3**, 369 (1920); vgl. Keimatsu u. Hirano, C. **1929**, I, 2532 und Anm. 4.

[3]) J. chem. Soc., London **91**, 1626 (1907).

[4]) C. **1929**, I, 1105.

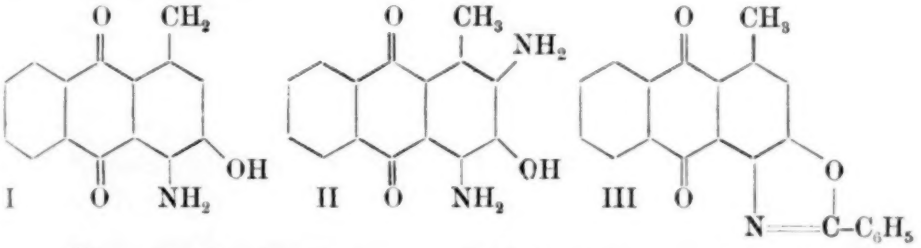
[5]) Eder u. Manoukian, Helv. chim. Acta **9**, 54 (1926).

[6]) Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2795 (1898).

[7]) C. **1929**, II, 1536.

[8]) C. **1930**, II, 1224.

1-Methyl-3-oxy-4-nitro-anthrachinon und das 1-Methyl-3-oxy-2,4-dinitro-anthrachinon. Die Oxydation des Dinitrokörpers mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung lieferte Phthalsäure und bewies, daß alle vier Substituenten sich im gleichen Kern befanden. Daraus und aus der Tatsache, daß die Nitrogruppe zunächst in eine freie $\alpha$-Stellung tritt, folgt auch die Konstitution des Mononitroproduktes. Die Reduktion lieferte die entsprechenden Amine I und II. Das Monoaminoderivat gab mit Benzoylchlorid das Oxazol der Formel III. Ein isomeres Oxazol wurde aus dem 1-Amino-2-oxy-3-methyl-anthrachinon gewonnen.




Über die Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit p-Kresol, 4-Chlor-o-Kresol und 4-Chlor-m-Kresol sei auf den Versuchsteil hingewiesen.

## Beschreibung der Versuche

### Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit o-Kresol

In eine Schmelze aus 600 g Aluminiumchlorid und 120 g Kochsalz wurden bei 120—130° (Außentemperatur) 66 g Phthalsäureanhydrid und 44 g o-Kresol eingetragen. Dann erhitzte man unter Rühren $1^1/_2$ Stunden auf 165°. Nach dem Zersetzen der dunkelroten Schmelze mit Eis und Salzsäure wurde aufgekocht, filtriert und der dunkelgrüne Rückstand mit 5 Liter Sodalösung einige Zeit gekocht. Nach dem Erkalten wurde vom 1-Oxy-2-methyl-anthrachinon (2,6 g) abgesaugt. Im Filtrat befanden sich das 1-Methyl-2-oxy-, das 2-Oxy-3-methyl-anthrachinon und die Ketosäuren. Durch Einleiten von Kohlendioxyd bis zur Sättigung wurden die beiden Chinone abgeschieden und aus dem Filtrat durch Ansäuern die Ketosäuren gefällt (9,6 g). Das Chinongemisch wurde in 480 ccm Nitrobenzol gelöst, woraus nach einigem Stehen das 2-Oxy-3-methyl-anthrachinon (30,8 g) auskrystallisierte. Nach dem Einengen des Nitrobenzolfiltrates

auf ein Drittel seines Volumens schied sich nach längerem Stehen das 1-Methyl-2-oxy-anthrachinon (6,8 g) aus. Die Chinone konnten bis auf das 1-Methyl-2-oxy-anthrachinon durch die in der Literatur angegebenen Konstanten identifiziert werden.

Das 1-Methyl-2-oxy-anthrachinon zeigte zunächst den Schmp. 224—225°, der sich bei der Reinigung über die Acetylverbindung auf 238° erhöhte. Das mit Essigsäureanhydrid–Schwefelsäure gewonnene 1-Methyl-2-acetoxy-anthrachinon krystallisierte aus Alkohol in hellgelben Nadeln, die bei 184° schmolzen [Lit. 125°[4])].

5,239 mg Subst.: 14,025 mg $CO_2$, 0,2100 mg $H_2O$.

$C_{17}H_{12}O_4$ Ber. C 72,9 H 4,3 Gef. C 73,0 H 4,48

Die Acetylverbindung wurde in konz. Schwefelsäure gelöst und die dunkelrote Lösung in Wasser gegossen. Das 1-Methyl-2-oxy-anthrachinon bildet aus Benzol feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 238° [Lit. 211—212°[4])]. Leicht löslich in Nitrobenzol, etwas schwerer in Benzol. Die Lösung in verd. Alkalien ist rot.

0,0151 g Subst.: 0,0419 g $CO_2$, 0,0059 g $H_2O$.

$C_{15}H_{10}O_3$ Ber. C 75,62 H 4,2 Gef. C 75,57 H 4,3

Das 1-Methyl-2-methoxy-anthrachinon mit p-Toluolsulfosäuremethylester in üblicher Weise bereitet, krystallisiert aus Eisessig in feinen, hellgelben Nadeln. Schmp. 166°.

0,1641 g Subst.: 0,1539 g AgJ.

$C_{16}H_{12}O_4$ Ber. $OCH_3$ 12,3 Gef. $OCH_3$ 12,39

Das 2-Oxy-3-methyl-anthrachinon[4]) ließ sich außerdem recht glatt durch Erhitzen des Ketosäurengemisches mit konz. Schwefelsäure erhalten, wie es bei der Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit o-Kresol entweder nach dem Verfahren von Ullmann und Schmidt (a. a. O.) oder in der Kochsalz–Aluminiumchloridschmelze bei 120—130° und 1-stündiger Reaktionsdauer gewonnen wird.

20 g Ketosäurengemisch wurde mit der 10-fachen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure 1 Stunde auf 155° erhitzt. Dann gießt man in Wasser, filtriert vom dunkelgrünen Rückstand und erhält 14 g 2-Oxy-3-methyl-anthrachinon vom Schmelzpunkt 298—299°, der sich nach der Reinigung über das Acetylderivat (180°) auf 302° (aus Nitrobenzol) erhöhte.

Das 2-Methoxy-3-methyl-anthrachinon schmolz bei 197° [Lit. 184°[4]) und 179—180°[2]), Keimatsu und Hirano]. Aus Eisessig feine, verfilzte, grünlich-gelbe Nadeln (analysiert).

Beim Nitrieren des 2-Oxy-3-methyl-anthrachinons mit Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure wurden die Angaben von P. C. Mitta und Pal (a. a. O.) bestätigt. Der Schmelzpunkt des 1-Nitro-2-oxy-3-methyl-anthrachinons wurde bei 276° (aus Nitrobenzol, u. Zers.) gefunden (Lit. 267°).

Das 1-Amino-2-oxy-3-methyl-anthrachinon, durch Reduktion des vorhergehenden Nitroderivates mit Ammonsulfid, bildete aus Xylol rote Nadeln, die bei 224° unter Zersetzung schmolzen (Mitta und Pal geben 215—216° an). In verd. Kalilauge blauviolett. Gibt mit Benzaldehyd oder Benzoylchlorid 3-Methyl-anthrachinon-1(N),2-phenyloxazol. Schwer löslich in Eisessig, leichter in Xylol. Gelbe Nadeln vom Schmp. 288° (analysiert).

### Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit m-Kresol

Man verschmilzt Phthalsäureanhydrid mit m-Kresol bei Gegenwart von Natrium–Aluminiumchlorid wie für o-Kresol angegeben und arbeitet ebenso auf. Nach dem Auskochen mit Sodalösung wurde in der Kälte abgesaugt und der Rückstand, das 1-Oxy-3-methyl-anthrachinon aus Benzol umkrystallisiert (28 g). In das Filtrat wurde Kohlendioxyd eingeleitet, wobei sich das 1-Methyl-3-oxy-anthrachinon ausschied (nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol 16 g). Aus dem letzten Filtrat fielen beim Ansäuern etwa 10 g Ketosäuren. Wie beim o-Kresol entstehen auch bei der Kondensation mit m-Kresol die möglichen Ketosäuren, wenn man bei 120—130° verschmilzt. Sollten geringe Mengen der Chinone gebildet werden, so trennt man von diesen durch Digerieren mit Natriumbicarbonatlösung.

Das 1-Oxy-3-methyl-anthrachinon wurde durch die Angaben der Literatur (a. a. O.) identifiziert.

Das 1-Methoxy-3-methyl-anthrachinon, bereitet mit p-Toluolsulfosäuremethylester in Dichlorbenzol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat, krystallisiert aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmp. 190° [Lit. 142—143°[7])].

0,1605 g Subst.: 0,1507 g AgJ.

$C_{16}H_{12}O_3$ Ber. $OCH_3$ 12,3 Gef. $OCH_3$ 12,4

Das 1-Methyl-3-oxy-anthrachinon schmolz nach dem Umlösen aus Nitrobenzol bei 292°. Nach Verseifung seiner Acetylverbindung lag der Schmelzpunkt bei 295° [Lit. 299—300°[6], 285—286°[7]]. Gut löslich in Alkohol, leicht löslich in Nitrobenzol, daraus gelbe Nädelchen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot, in verd. Alkalien dunkelrot.

0,0361 g Subst.: 0,0999 g $CO_2$, 0,0136 g $H_2O$.

$C_{15}H_{10}O_3$ Ber. C 75,6 H 4,23 Gef. C 75,4 H 4,21

Das 1-Methyl-3-acetoxy-anthrachinon schmolz in Übereinstimmung mit den Angaben von Bistrzycki (a. a. O.) bei 135° [Lit. 151—152°[7]].

1-Methyl-3-methoxy-anthrachinon aus dem Oxy-chinon mit Dimethylsulfat und Kalilauge. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig lag der Schmelzpunkt bei 145° [Lit. 128—129°[7]]. Gelbe Nadeln.

0,1502 g Subst.: 0,1421 g AgJ.

$C_{16}H_{12}O_3$ Ber. $OCH_3$ 12,3 Gef. $OCH_3$ 12,5

### 1-Methyl-3-oxy-4-nitro-anthrachinon

2,5 g 1-Methyl-3-oxy-anthrachinon wurden in 25 g konz. Schwefelsäure gelöst und unter guter Kühlung langsam 1,1 g fein pulverisiertes Kaliumnitrat eingerührt. Allmählich schied sich das bräunliche Nitroprodukt ab. Nach 3-stündigem Rühren läßt man über Nacht stehen. Dann wurde in Wasser gegossen und die gelbbraune Nitroverbindung abfiltriert. Sie schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol bei 247—248° u. Zers.

0,0183 g Subst.: 8,3 ccm N (11°, 712 mm).

$C_{15}H_9O_5N$ Ber. N 4,95 Gef. N 5,05

### 1-Methyl-3-oxy-4-amino-anthrachinon (I)

Aus der Nitroverbindung durch Reduktion mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Aus Xylol rote Nadeln, die bei 237 bis 238° u. Zers. schmelzen. Die Lösung in verd. Alkalien ist rot-violett.

0,0187 g Subst.: 9,3 ccm N (24°, 737 mm).

$C_{15}H_{11}O_3N$ Ber. N 5,53 Gef. N 5,54

### 4-Methyl-anthrachinon-1(N),2-phenyloxazol (III)

0,7 g 1-Methyl-3-oxy-4-amino-anthrachinon wurden mit der 10-fachen Menge Benzoylchlorid $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt, wobei die ursprünglich rotbraune Lösung dunkelbraun wurde. Nach dem Erkalten krystallisierte das Oxazol aus. Gut löslich in Xylol, daraus hellgelbe Nadeln. Schmp. 201—202°.

0,0305 g Subst.: 1,10 ccm N (15°, 730 mm).

$C_{22}H_{13}O_3N$ Ber. N 4,1 Gef. N 4,1

### 1-Methyl-2,4-dinitro-3-oxy-anthrachinon (II)

2,5 g 1-Methyl-3-oxy-anthrachinon wurden in 25 g konz. Schwefelsäure gelöst und langsam, anfangs unter Kühlung, 2,1 g fein pulverisiertes Kaliumnitrat eingerührt. Nach etwa 4 Stunden wurde kurze Zeit am Wasserbad erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Die bräunliche Dinitroverbindung, die sich teilweise abgeschieden hatte, wurde mit Wasser vollständig gefällt. Das Rohprodukt schmolz bei 232° u. Zers. Zur Reinigung wurde es in verd., heißer Kalilauge gelöst. Aus der orangegelben Lösung krystallisierte das Kaliumsalz in glänzenden, gelben Krystallen aus. Das Salz wurde in Wasser gelöst und die Dinitroverbindung daraus mit Salzsäure in Freiheit gesetzt. Schmelzpunkt bei 237—238° u. Zers. Aus Eisessig bräunliche Krystalle. Ausbeute 2 g.

0,0228 g Subst.: 1,75 ccm N (21,5°, 741 mm).

$C_{15}H_8O_7N_2$ Ber. N 8,5 Gef. N 8,2

### Oxydation des 1-Methyl-2,4-dinitro-3-oxy-anthrachinons mit Kaliumpermanganat

1 g Dinitroverbindung wurde mit 1,5 g Kaliumpermanganat und 4 g Kaliumhydroxyd in 80 ccm Wasser mehrere Stunden gekocht. Es wurde vom Braunstein abfiltriert, die rot-violette Lösung angesäuert, abermals filtriert und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde i. V. sublimiert und das Sublimat als Phthalsäureanhydrid identifiziert.

### 1-Methyl-2,4-diamino-3-oxy-anthrachinon (II)

1,2 g 1-Methyl-2,4-dinitro-3-oxy-anthrachinon wurden in 120 ccm Alkohol in der Hitze gelöst und langsam 4 g Natriumhyposulfit in 60 ccm Wasser hinzugefügt und $^1/_2$ Stunde am

Wasserbad erhitzt. Die zuerst gelbe Lösung ging über Rot in Braun über. Nach längerem Stehen wurde die Diaminoverbindung mit Wasser gefällt und aus verd. Alkohol (1 : 1) umkrystallisiert. Rote Krystalle vom Schmp. 236—237° u. Zers. Konz. Salzsäure bildet ein beinahe weißes Chlorhydrat. Die Lösung in verd. Alkalien ist blau-violett.

2,870 mg Subst.: 0,269 ccm N (22,5°, 727 mm).

$C_{15}H_{12}O_3N_2$ Ber. N 10,44 Gef. N 10,33

### Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit p-Kresol

Ein Gemisch von 6 g Phthalsäureanhydrid und 4,4 g p-Kresol wurde bei 130° in 72 g Natrium–Aluminiumchlorid eingetragen. Dann wurde noch $1^1/_2$ Stunden bei 200° gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde wiederholt aus Toluol umkrystallisiert. Das 1-Oxy-4-methyl-anthrachinon schmolz nach den Angaben der Literatur[1]) bei 170°.

### 1-Oxy-2-methyl-4-chlor-anthrachinon

Ein Gemisch aus 25 g Phthalsäureanhydrid und 32 g p-Chlor–o-Kresol wurde bei 150° in 300 g Natrium–Aluminiumchlorid eingetragen und noch 2 Stunden bei 200° gerührt. Nach dem Zersetzen mit Eis und Salzsäure wurde aufgekocht und der dunkelgrüne Rückstand abgesaugt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol, Eisessig und Xylol schmolz das 1-Oxy-2-methyl-4-chlor-anthrachinon bei 177—179°. Gelbbraune Krystalle, schwer löslich in Alkalien, in konz. Schwefelsäure rot.

0,0245 g Subst.: 0,0592 g $CO_2$, 0,0078 g $H_2O$.

$C_{15}H_9O_3Cl$ Ber. C 65,65 H 3,33 Gef. C 65,89 H 3,56

1-Acetoxy-2-methyl-4-chlor-anthrachinon, bereitet mit Essigsäureanhydrid–Schwefelsäure, krystallisiert aus Alkohol in haarfeinen, gelben Nadeln, die bei 188° schmolzen (analysiert).

### 1-Oxy-3-methyl-4-chlor-anthrachinon

Dieses Chinon wurde in derselben Weise wie beim 1-Oxy-2-methyl-4-chlor-anthrachinon angegeben, nämlich durch direktes Zusammenschmelzen von Phthalsäureanhydrid, p-Chlor–m-Kresol und Natrium–Aluminiumchlorid, dargestellt. Ausbeute 23 g. Schmilzt, wie Ullmann und Schmidt (a. a. O.) angeben, bei 174°.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag

# Über einige Basen $C_{10}H_{13}N$ aus Paraldehyd und Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumacetat[1])

Von **Roderich Graf** und **Wilhelm Langer**

(Eingegangen am 15. Januar 1938)

Nach den Angaben des DRP. 349 184[2]) entsteht Aldehydkollidin beim Erhitzen von Paraldehyd und Ammoniak im Autoklaven bei niedrigerer Temperatur, wenn gleichzeitig Ammoniumsalze zugegen sind. Von diesen erwies sich das Acetat als das geeignetste[3]). Dabei fiel eine beträchtliche Menge höhersiedender Basen an, die eine eingehendere Untersuchung lohnend erscheinen ließ.

Zur Trennung des Basengemisches wurden die durch Fraktionieren i. V. erhaltenen Anteile mit Pikrinsäure gefällt. Aus den zwischen 90—120° (12 mm Hg) siedenden Fraktionen wurden so drei neue isomere Basen $C_{10}H_{13}N$ als Pikrate isoliert und ihre Konstitution sichergestellt.

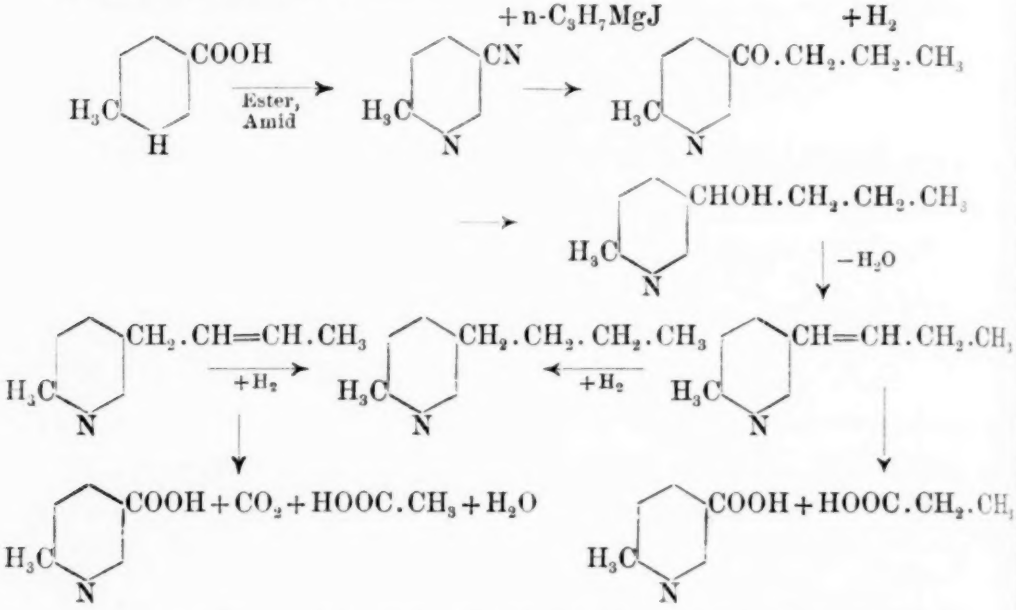
Base I (Fraktion 90—100°) enthält eine Doppelbindung, die sich durch Hydrierung glatt absättigen ließ. Erschöpfende Oxydation mit Kaliumpermanganat führte zu Isocin-chomeronsäure. Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure oder bei gemäßigter Oxydation mit Kaliumpermanganat entstand 6-Methyl-nicotinsäure. Bei der Oxydation mittels Chromsäure ließen sich daneben leicht Essigsäure und Kohlendioxyd fassen. Da

[1]) Über die Produkte der Reaktion von Acetaldehyd und Ammoniak vgl. A. E. Tschitschibabin u. Mitarb., J. prakt. Chem. [2] **107**, 122, 138 (1924). In diesen Arbeiten ist die ältere Literatur vollständig berücksichtigt.

[2]) Frdl. **14**, 540.

[3]) R. Graf, J. prakt. Chem. [2] **133**, 19 (1932).

sich die durch Hydrierung erhaltene Base III als identisch mit dem nach folgendem Schema dargestellten 6-Methyl-3-n-butyl-pyridin erwies, ergibt sich rücksichtlich des oxydativen Abbaues die Struktur der Base I als die des 6-Methyl-3-[n-buten(2′)-yl(1′)]-pyridins:

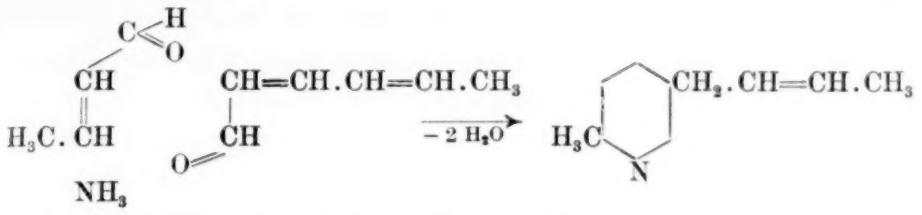



Base II erwies sich als identisch mit dem bei der Synthese von III als Zwischenprodukt erhaltenen 6-Methyl-3-[n-buten(1′)-yl(1′)]-pyridin. Übereinstimmend damit führte der oxydative Abbau mittels Chromsäure zu 6-Methyl-nicotinsäure und Propionsäure.

Base IV stellte 6-Propenyl-3-äthyl-pyridin dar, das auch direkt aus Aldehydkollidin und Acetaldehyd erhalten werden konnte. Dieser Reaktionsmechanismus ist wohl auch für die Bildung dieser Base maßgebend.

Die Basen II und IV, die in den zwischen 100—120° siedenden Anteilen gefunden wurden, treten mengenmäßig gegenüber der Base I sehr stark zurück.

Die Entstehung der Base I ist so vorzustellen, daß drei Moleküle Acetaldehyd zu Hexatrienal (oder einem aldolartigen Produkt dieser Kondensationsstufe) zusammentreten, das sich mit einem Molekül Crotonaldehyd (oder Acetaldol, aus zwei Molekülen Acetaldehyd) und Ammoniak zu der ungesättigten Pyridinbase kondensiert:



Für die intermediäre Bildung längerkettiger Polyenaldehyde scheint die Gegenwart des Ammoniumacetats maßgebend zu sein. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Katalyse ähnlicher Art, wie sie bei den in neuester Zeit viel studierten Kondensationsreaktionen des Crotonaldehyds in Gegenwart von Salzen sekundärer Amine beobachtet wird, die je nach Wahl des Kondensationskatalysators vorzugsweise zu offenkettigen Polyenaldehyden oder aber zu partiell hydrierten aromatischen Verbindungen (o- und p-Toluyl-aldehyd) führen[1]).

Base II verdankt ihre Entstehung offensichtlich der Umlagerung eines Teiles der Base I unter Verschiebung der Doppelbindung, wie sie auch durch längeres Kochen der Base I mit 50%-iger Schwefelsäure bewirkt werden konnte.

Herrn Geh. Rat K. v. Auwers danke ich herzlichst für die bereitwillige spektrochemische Untersuchung der Basen I bis IV (vgl. die nachstehende Mitteilung von K. v. Auwers), wodurch die rein chemisch ermittelte Struktur dieser Basen gesichert erscheint.

## Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Kurt Haumeder)

### Kondensation von Paraldehyd mit Ammoniak und Ammoniumacetat

540 g Paraldehyd wurden mit 120 ccm konz. Ammoniak und 160 g Ammoniumacetat 8 Stunden lang im Autoklaven auf 180° erhitzt. Das von fünf derartigen Ansätzen gesammelte Reaktionsgemisch wurde zur besseren Trennung in eine wäßrige und eine ölige Schicht mit konz. Kalilauge versetzt.

---

[1]) R. Kuhn, W. Badstübner u. Ch. Grundmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 98 (1936); K. Bernhauer u. K. Irrgang, Liebigs Ann. Chem. **525**, 43 (1936); F. G. Fischer, K. Hultzsch u. W. Flaig, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 370 (1937).

Die ölige Schicht wurde zunächst so lange bei gewöhnlichem Druck destilliert, als das Destillat noch zweiphasig überging. Von dem mit Ätzkali gesättigten Destillat wurde die ölige Schicht A abgetrennt. Der nunmehr wasserfreie Destillationsrückstand wurde i. V. der Wasserstrahlpumpe bis zum Sdp. 150° destilliert und lieferte dabei die Fraktion B. Der Rückstand wurde weiter i. V. der Ölpumpe destilliert. Dabei ging ein mit steigender Temperatur viscoser werdendes Öl C über. Die Destillation wurde abgebrochen als sich das Vakuum durch Zersetzung des Destillationsrückstandes zu sehr verschlechterte. In noch heißem Zustande wurde der Rückstand aus dem Destillierkolben ausgegossen, der nach dem Erkalten ein dunkelbraunes, sprödes Harz D bildete.

Die wäßrige Schicht wurde bei gewöhnlichem Druck so lange destilliert als noch Pyridinbasen übergingen. Das mit Ätzkali versetzte Destillat lieferte eine Basenfraktion, die mit A vereinigt wurde.

Die Rohanteile A und B wurden über Ätzkali getrocknet und vorerst das Aldehydkollidin von den tiefer und höher siedenden Basen abgetrennt. Die tiefer siedenden Anteile ließen sich ziemlich glatt in 2-Methyl-pyridin und 4-Methyl-pyridin trennen. Die höher siedenden Anteile wurden durch wiederholtes, sorgfältiges Fraktionieren mittels einer Widmer-Kolonne in Anteile von etwa 10° Siedeunterschied zerlegt [1]). Diese Basenanteile waren allerdings noch keineswegs einheitlich und enthielten außerdem noch kleine Mengen nichtbasischer öliger Verbindungen, auf deren Abtrennung indes vorerst verzichtet wurde.

Zur Reindarstellung der Komponenten wurden die Basenanteile mit der $1^1/_2$-fachen Menge Pikrinsäure in alkoholischer Lösung gefällt und die Rohpikrate aus heißem Alkohol bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert. Es gelang indessen, auf diese Art nur einen Bruchteil der Basen in Form ihrer reinen Pikrate zu erfassen [2]).

[1]) Auf die Fraktionierung mittels einer Jantzen-Kolonne, die zweifellos zu einer schärferen Trennung der Komponenten geführt hätte, mußte leider verzichtet werden.

[2]) Etwas günstiger gestaltete sich die Trennung der Basen durch Anwendung der Methode des fraktionierten Verteilens (Jantzen, Dechema-Monographie, Bd. V). Leider mangelte es an Mitteln zum Bau einer Verteilungsbatterie.

Durch nochmaliges Fraktionieren der aus den anfallenden, durch Krystallisation nicht trennbaren Pikratgemischen wieder in Freiheit gesetzten Basen und darauffolgendes Fällen mit Pikrinsäure ließen sich zwar noch weitere kleine Mengen der Basen in Form ihrer reinen Pikrate gewinnen, doch gestaltete sich das Verfahren sehr mühevoll und zeitraubend.

Die Untersuchung des durch Hochvakuumdestillation erhaltenen Anteiles C (167 g) führte bisher zu keinem endgültigen Ergebnis. Die Menge des harzigen Anteiles D betrug etwa 400 g.

| Frakt. | Siedegrenze | mm Hg | g | |
|---|---|---|---|---|
| I | 127—135° (132°) | 746 | 32,5 | 2-Methyl-pyridin |
| II | 136—150° (142°) | 746 | 4,5 | 4-Methyl-pyridin |
| III | 67—69° | 12 | 671,0 | 2-Methyl-5-äthyl-pyridin |
| IV | 83—90° | 12 | 4,2 | Ergab 1,1 g $\beta$-Kollidin-pikrat vom Schmp. 147—149° |
| V | 90—100° | 12 | 41,0 | Ergab 32,6 g Pikrat (Base I) vom Schmp. 120—121° |
| VI | 100—110° | 12 | 24,5 | Ergab 4,3 g Pikrat (Base II) vom Schmp. 162° und 0,3 g Pikrat (Base IV) vom Schmp. 127° |
| VII | 110—120° | 12 | 11,9 | Ergab 1,7 g Pikrat (Base IV) vom Schmp. 129° |
| VIII | 120—130° | 12 | 5,8 | Gab kein krystallisiertes Pikrat |
| IX | Über 130° | 12 | 11,0 | |

### 6-Methyl-3-[n-buten(2′)-yl(1′)]-pyridin (Base I)

Das aus der Basenfraktion V (Tabelle) erhaltene Pikrat vom Schmp. 120—121° (32,6 g) bildete flache, tiefgelbe Nadeln. Löslich in etwa 10 Teilen heißen Alkohol, leichter löslich in Aceton und Essigester, nahezu unlöslich in Wasser.

Die Zerlegung des Pikrates erfolgte durch Schütteln der feingepulverten Substanz mit überschüssiger 10%-iger Salzsäure und Äther. Die salzsaure Lösung wurde nach mehrmaligem Nachäthern mit konz. Lauge versetzt und die Base in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Ätzkali und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde die Base i. V. destilliert, die bei 12 mm konstant bei 94° überging. Ausbeute 12 g. Sehr wenig löslich in Wasser. Zeigt nicht unangenehmen, würzigen Geruch. Färbt sich bei längerem Aufbewahren gelblich.

0,0437 g Subst.: 0,1305 g $CO_2$, 0,0348 g $H_2O$. — 0,0273 g Subst.: 2,29 ccm N (22°, 743 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{10}H_{13}N$ | Ber. | C 81,58 | H 8,90 | N 9,52 |
| | Gef. | „ 81,44 | „ 8,91 | „ 9,49 |

Die Base scheidet in verdünnt salzsaurer Lösung beim Versetzen mit Platinchlorwasserstoffsäure ölige Tröpfchen eines Chloroplatinats aus, das auch bei längerem Stehen nicht krystallisierte.

### Konstitutionsermittlung

Oxydation mit Kaliumpermanganat: 0,5 g Base wurden mit einer Lösung von 5 g Kaliumpermanganat in 150 ccm Wasser geschüttelt (sofort starke Braunsteinausscheidung) und bis zur Entfärbung unter Rückfluß gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung wurde durch Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisieren des Niederschlags aus verd. Salzsäure 0,4 g Isocinchomeronsäure erhalten, die durch den Schmp. 241—242° und durch eine Kontrollanalyse als solche erkannt wurde. Die Identität wurde weiter durch Überführung in den Dimethylester (Schmp. 162—163°) sichergestellt.

Oxydation mit Salpetersäure: 1 g Base wurde in 2 ccm konz. Salpetersäure eingetragen, die Lösung mit 15 ccm rauchender Salpetersäure versetzt und mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Ersatz der verbrauchten Säure durch frische, hochkonzentrierte Säure wurde noch einige Tage lang unter Rückfluß erhitzt. Die Hauptmenge der Säure wurde nun abdestilliert, der Rest durch Erwärmen i. V. vertrieben, der nunmehr krystalline Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und in der Siedehitze mit Kupferacetatlösung ein schweres, pulveriges, giftgrünes Kupfersalz gefällt. Dieses wurde mit Schwefelwasserstoff entkupfert, die Lösung der Säure eingedampft, der Rückstand getrocknet und mit Salzsäure–Methylalkohol verestert. Der nach üblicher Aufarbeitung erhaltene Ester wurde mit konz. Ammoniak zum Amid umgesetzt, das nach dem Umkrystallisieren aus wenig heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle bei 192—193° schmolz. Ein Mischschmelzpunkt mit 6-Methyl-nicotinsäure-amid[1]) vom gleichen Schmelzpunkt zeigte keine Depression.

[1]) R. Graf, J. prakt. Chem. [2] **133**, 23 (1932).

0,0302 g Subst.: 5,43 ccm N (740 mm, 18°).

$C_7H_8ON_2$ Ber. N 20,59 Gef. N 20,55

Auch die Oxydation der Base mit verd. kalter Permanganatlösung führte zu 6-Methyl-nicotinsäure.

Oxydation mit Chromsäure: Eine Lösung von 0,7 g der Base in 20 ccm 30%-iger Schwefelsäure wurde mit 16 ccm wäßriger Chromsäurelösung (0,14 g $CrO_3$/ccm) versetzt und gelinde erwärmt. Die Oxydation setzte alsbald unter Entwicklung von Kohlendioxyd ein. Nachdem die Lösung rein grün geworden war, wurde die flüchtige Säure bei vermindertem Druck (50 mm Hg) übergetrieben. Das nochmals destillierte Kondensat wurde mit Silberoxyd erwärmt, filtriert und bis zur Krystallisation eingeengt. Das erhaltene Silbersalz wurde nochmals aus wenig heißem Wasser umgelöst und als Silberacetat identifiziert. Erhalten 0,5 g (ber. 0,8 g).

0,1237 g Subst.: 0,0795 g Ag.

$C_2H_3O_2Ag$ Ber. Ag 64,64 Gef. Ag 64,27

Aus dem chromisulfathaltigem, schwefelsaurem Destillationsrückstand ließ sich nach sinngemäßer Aufarbeitung 6-Methylnicotinsäure als Kupfersalz isolieren.

Hydrierung: 5,8 g Base wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 0,3 g 5%-iger Palladium-Tierkohle in der Schüttelbirne hydriert. Als nach 2-stündigem Schütteln die Wasserstoffaufnahme beendet war (aufgenommen 870 ccm $H_2$, ber. 884 ccm $H_2$ red., trocken), wurde die Lösung der hydrierten Base mit einer heißen Lösung von 11 g Pikrinsäure in 100 ccm Alkohol versetzt. Beim Abkühlen krystallisierten tiefgelbe Nadeln vom Schmp. 135—136°, der auch nach wiederholtem Umkrystallisieren unverändert blieb. Löslich in etwa 10 Teilen siedenden Alkohols, leichter löslich in Aceton und Essigester. Ausbeute 12 g. Aus der Mutterlauge ließ sich noch eine kleine Menge minder reiner Substanz gewinnen.

Zur Darstellung der freien Base wurde das fein zerriebene Pikrat vom Äther und Salzsäure zerlegt und wie üblich aufgearbeitet. Base III bildet ein farbloses Öl von angenehmem, würzigem Geruch, das auch bei monatelangem Aufbewahren farblos blieb. $Sdp._{12}$ 89°. Sehr wenig löslich in Wasser, misch-

bar mit den üblichen organischen Lösungsmitteln. Liefert ein dunkelorangefarbenes Chlorplatinat vom Schmp. 134—135°.

0,0129 g Subst.: 0,0381 g $CO_2$, 0,0118 g $H_2O$. — 0,0471 g Subst.: 3,93 ccm N (748 mm, 24°).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{10}H_{15}N$ | Ber. C 80,47 | H 10,14 | N 9,39 |
| | Gef. „ 80,24 | „ 10,24 | „ 9,44 |

Alle Eigenschaften der Base III, sowie ihres Pikrates und Chloroplatinats bewiesen überzeugend die Identität mit dem weiter unten beschriebenen, synthetisch erhaltenen 6-Methyl-3-n-butyl-pyridin.

Bromierung: Base I addiert in salzsaurer Lösung fast momentan Brom und läßt sich glatt bromometrisch titrieren.

0,0739 g Subst. verbrauchten 10,00 ccm n/10-$KBrO_3$.

$C_{10}H_{13}N$ Ber. f. eine ⌜ 10,04 ccm n/10-$KBrO_3$

Das Dibromderivat, erhalten aus der Lösung der Base in Schwefelkohlenstoff durch Zusatz der berechneten Menge Brom gelöst in Schwefelkohlenstoff, bildete einen gelblichen, nicht krystallisierenden Sirup. Beim Erwärmen erfolgte unter Dunkelfärbung rasch Zersetzung. Ein Versuch durch Kochen mit alkoholischer Lauge ein Methyl-pyridyl-butadien zu erhalten, blieb erfolglos. Das erste Mol. Bromwasserstoff wird sehr leicht abgespalten, die Abspaltung des zweiten Mols Bromwasserstoff hingegen erfolgt anscheinend bedeutend schwieriger.

Ozonolyse: Durch eine Lösung von 0,3 g der Base in 5 ccm 5 n-Salzsäure wurden in sehr langsamem Strome 800 ccm ozonisierter Sauerstoff (1,5%-ig) geleitet. Sodann wurde nach Zusatz von etwas Wasser ein Teil abdestilliert. Das Destillat gab bei der Fällung mit Dimedon ein bei 137—139° schmelzendes Kondensationsprodukt (Acetaldimethon). Die Lösung wurde sodann bis zur Vertreibung der Salzsäure i. V. eingedampft, der Rückstand in Natriumacetatlösung aufgenommen und mit Phenylhydrazinchlorhydratlösung gefällt. Das gelbe, aus Alkohol mehrmals umkrystallisierte Phenylhydrazon schmolz bei 191° bis 193° (Dunkelfärbung). Nach der Analyse (21,69% N) scheint nicht das zu erwartende Phenylhydrazon des 6-Methyl-pyridyl-äthanals vorzuliegen, sondern vielleicht das Osazon des 6-Methyl-pyridyl-glyoxals (ber. f. $C_{20}H_{19}N$ 21,27% N). Diese Vermutung bedarf noch der Nachprüfung.

6-Methyl-3-[n-buten(1')-yl(1')]-pyridin (Base II)

Das aus der Fraktion VI erhaltene Pikrat vom Schmelzpunkt 162° (4,3 g) bildete in heißem Alkohol leicht lösliche, hellgelbe Blättchen und lieferte nach seiner Zerlegung 1,5 g Base vom $Sdp._{12}$ 98—99°. Die frisch destilliert farblose Base färbt sich schon bei mehrtägigem Aufbewahren bräunlich. Der Geruch ähnelt dem der isomeren Base I.

Chloroplatinat: Aus schwach salzsaurer Lösung hellbraune Nädelchen vom Schmp. 168—170°.

Die Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte des Pikrates und des Chloroplatinates der Base II mit den entsprechenden Verbindungen des synthetisch erhaltenen 6-Methyl-3-[n-buten(1')-yl(1')]-pyridins bewiesen eindeutig die Identität beider Basen. Dieser Befund wurde weiter durch das Ergebnis des oxydativen Abbaues mittels Chromsäure bewiesen.

Eine Lösung von 0,5 g der Base II in 8 ccm 50%-iger Schwefelsäure wurde mit 6,5 ccm Chromsäurelösung (0,14 g $CrO_3$/ccm) versetzt, erhitzt und die gebildete flüchtige Säure wie bei der gleichen Oxydation der Base I auf das Silbersalz verarbeitet, das den für Silberpropionat geforderten Analysenwert ergab. Erhalten 0,3 g (ber. 0,6 g).

0,1095 g Subst.: 0,0654 g Ag.

$C_3H_5O_2Ag$ Ber. Ag 59,63 Gef. Ag 59,73

Synthese des 6-Methyl-3-n-butyl-pyridins (Base III)

Das als Ausgangsmaterial benötigte 6-Methyl-3-cyanpyridin ließ sich statt wie bisher durch trockne Destillation des 6-Methyl-nicotinsäure-amids mit Phosphorpentoxyd in besserer Ausbeute nach der Methode von J. v. Braun und W. Rudolph[1]) durch Erhitzen des Amids mit Phosphoroxychlorid erhalten. Dabei entsteht als Zwischenprodukt das Chlorhydrat dieses Nitrils.

10 g 6-Methyl-nicotinsäure-amid wurden mit 10 ccm Phosphor-oxychlorid 2 Stunden lang im Paraffinbade auf 130° erhitzt und sodann das überschüssige Phosphoroxychlorid i. V. vertrieben. Der Rückstand ließ sich leicht sublimieren und lieferte dabei farblose, derbe, in Wasser leicht lösliche Kry-

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1762 (1934).

stalle des Nitrilchlorhydrats. Die Substanz sublimiert beim Erhitzen in offener Capillare ohne zu schmelzen. Beim Alkalischmachen der wäßrigen Lösung scheidet sich das freie Nitril feinkrystallinisch ab.

0,0207 g Subst.: 3,30 ccm N (19°, 746 mm). — 0,0636 g Subst.: 0,0598 g AgCl.

$C_7H_7N_2Cl$ Ber. N 18,13 Cl 22,95 Gef. N 18,29 Cl 23,26

Zur Verarbeitung auf das Nitril wurde der nach dem Vertreiben des Phosphoroxychlorids erhaltene Rückstand mit überschüssiger Sodalösung verrieben, das abgeschiedene Nitril in Chloroform aufgenommen und das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibende Nitril durch Vakuumdestillation rein erhalten. Ausbeute aus obigem Ansatz 7,6 g, ber. 8,6 g.

(6-Methyl-pyridyl)-n-propyl-keton: Zu einer gekühlten Lösung von n-Propyl-magnesium-jodid, bereitet aus 9 g n-Propyl-jodid und 1,2 g Magnesium in 40 ccm Äther, wurde unter Rühren eine Lösung von 7 g 6-Methyl-3-cyan-pyridin in 150 ccm Äther zulaufen gelassen und sodann nochmals die gleiche Menge der Grignardverbindung zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Kühlung mit konz. Salmiaklösung zersetzt, wiederholt ausgeäthert, die ätherischen Auszüge über Pottasche getrocknet und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. V. fraktioniert. Nach einem kleinen, bald erstarrenden Vorlauf unveränderten Nitrils ging zwischen 120—130° das gesuchte Keton über, das durch nochmaliges Fraktionieren gereinigt wurde. Leichtbewegliche Flüssigkeit vom $Sdp._{12}$ 126°. Ausbeute 3 g.

sek-(6-Methyl-pyridyl)-n-propyl-carbinol: Voriges Keton wurde in 15 ccm Äthylalkohol aufgenommen und nach Zugabe von 0,2 g 15 %-iger Palladium-Tierkohle in der Schüttelbirne unter Erwärmen hydriert. Erst nach etwa 20 Stunden war nahezu die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand i. V. fraktioniert. Das Carbinol destillierte bei 150—155° als farbloses, glycerinähnliches Öl über. Ausbeute 2,5 g.

6-Methyl-3-[n-buten(1')-yl(1')]-pyridin: Voriges Carbinol wurde mit etwas Benzol in ein Kölbchen gespült, mit der

3-fachen Menge Phosphorpentoxyd vermengt, das Benzol i. V. vertrieben und der Rückstand 2 Stunden lang auf 160° erhitzt. Das schwach bräunliche Gemisch wurde mit Eis gelöst, die nach dem Übersättigen mit Lauge ausgeschiedene Base in Äther aufgenommen und i. V. destilliert. Zur weiteren Reinigung wurde die Base mit alkoholischer Pikrinsäurelösung gefällt und das Pikrat, hellgelbe Blättchen, bis zum konstanten Schmp. 161—162° aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 3 g. Das Pikrat wurde in üblicher Weise zerlegt. Die Base bildete nun ein farbloses, leicht bewegliches Öl vom $Sdp._{12}$ 98—99°. Bräunt sich beim Aufbewahren innerhalb weniger Tage.

0,0320 g Subst.: 2,69 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{10}H_{13}N$ Ber. N 9,52 Gef. N 9,54

Liefert ein in feinen, bräunlichen Nädelchen krystallisierendes Chloroplatinat vom Schmp. 169—170° (171° beginnende Bläschenbildung durch Zersetzung).

Die Base, sowie deren Chloroplatinat und Pikrat erwiesen sich in allen Eigenschaften als identisch mit der Base II und deren Verbindungen.

6-Methyl-3-n-butyl-pyridin: 0,5 g der vorigen Base wurde in alkoholischer Lösung mit Palladiumtierkohle hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung wurde die hydrierte Base als Pikrat gefällt, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 135° schmolz. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat der durch Hydrierung der Base I erhaltenen Base III zeigte keine Depression. Nach Zerlegung des Pikrates wurde die Base in verdünnt salzsaurer Lösung als Chloroplatinat gefällt, das einen orangefarbenen Krystallgries, beim Abdunsten seiner wäßrigen Lösung derbe, dunkelorangefarbene, schön ausgebildete Krystalle vom Schmp. 134—135° bildete. Auch diese Verbindung zeigte mit dem Chloroplatinat der Base III keine Depression.

### 6-Propenyl-3-äthyl-pyridin (Base IV)

Das aus der Fraktion VII erhaltene Pikrat vom Schmp. 129° (1,7 g) lieferte nach der Zerlegung 0,65 g Base IV vom $Sdp._{12}$ 103° bis 104°. 0,1 g wurden in das Chloroplatinat übergeführt, das aus heißer, verd., salzsaurer Lösung in sternchenförmig gruppierten Nädelchen vom Schmp. 156—157° krystallisierte. Das

Pikrat und Chloroplatinat zeigten in allen Eigenschaften völlige Übereinstimmung mit den entsprechenden Verbindungen des nachfolgend beschriebenen, auf anderem Wege erhaltenen 6-Propenyl-3-äthyl-pyridins.

Einen weiteren Identitätsbeweis lieferte die Hydrierung: 0,55 g der Base IV wurde in 10 ccm Alkohol nach Zusatz von 0,1 g 5%-iger Palladium-Tierkohle hydriert. Die Wasserstoffaufnahme (95 ccm red.) war bereits nach 20 Minuten beendet. Nach üblicher Aufarbeitung wurde die hydrierte Base, die sich durch intensiven Fenchelgeruch auszeichnete, als Pikrat gefällt. Das in heißem Alkohol sehr leicht lösliche Pikrat bildete tiefgelbe, prismatische Krystalle vom Schmp. 99—100° und ergab mit dem Pikrat des 6-n-Propyl-3-äthyl-pyridins gemischt keine Depression des Schmelzpunktes.

Die Oxydation der Base IV führte zu Essigsäure (isoliert als Ag-Salz) und 5-Äthyl-picolinsäure (isoliert als Cu-Salz, blaue, in heißem Wasser recht leicht lösliche Nädelchen).

Kondensation von Aldehydkollidin mit Paraldehyd: 100 g Aldehydkollidin (6-Methyl-3-äthyl-pyridin) und 60 g Paraldehyd wurden 10 Stunden lang im Autoklaven auf 180° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst bei gewöhnlichem Druck, dann i. V. in die Rohfraktionen Wasser, Aldehydkollidin und höher siedende Basen getrennt. Die Basenanteile wurden in verd. Salzsäure aufgenommen, durch wiederholtes Ausäthern von nichtbasischen, öligen Beimengungen befreit und nochmals fraktioniert. Es wurden so erhalten: 12 g Wasser, 86 g unverändertes Aldehydkollidin, 8 g nichtbasische Anteile und höher siedende Basen: 1. 90—99° (12 mm), 1,8 g; 2. 99° bis 104°, 5,3 g; 3. 104—130°, 2,2 g. Die Fraktionen 1 und 2 lieferten 13 g Pikrat, das nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol derbe, verwachsene Nadeln vom Schmp. 128—129° bildete.

Die aus 10 g dieses Pikrates in Freiheit gesetzte Base bildete ein farbloses, in Wasser nahezu unlösliches, mit den üblichen organischen Lösungsmitteln mischbares, blumenartig riechendes Öl vom $Sdp._{12}$ 103°, das sich bei längerem Aufbewahren schwach gelblich verfärbte. Die verdünnt wäßrige Lösung des Chlorhydrats schmeckt süß.

0,0135 g Subst.: 0,0401 g $CO_2$, 0,0107 g $H_2O$. — 0,0478 g Subst.: 4,02 ccm N (23°, 746 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{10}H_{13}N$ | Ber. C 81,58 | H 8,90 | N 9,52 |
| | Gef. „ 81,42 | „ 8,87 | „ 9,60 |

Das Chloroplatinat der Base krystallisiert in dunkelorangefarbenen, sternchenartig gruppierten Nädelchen vom Schmp. 156°.

Hydrierung: 0,6 g der Base wurden in 10 ccm Alkohol unter Zusatz von 0,1 g Palladium-Tierkohle hydriert. Die Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge war innerhalb von 20 Minuten beendet. Die hydrierte Base wurde i. V. übergetrieben ($Sdp._{13}$ etwa 90°, intensiver Fenchelgeruch) und in das Pikrat übergeführt, das nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol derbe, tiefgelbe, schief abgeschnittene Prismen vom Schmp. 99—100° bildete.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

# Zur Spektrochemie der Pyridinderivate

Von **K. v. Auwers**

(Eingegangen am 15. Januar 1938)

Dem Wunsch von Herrn R. Graf, den auf chemischem Wege geführten Beweis für die Konstitution der in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen neuen Pyridinbasen durch eine spektrochemische Untersuchung zu ergänzen, bin ich gern nachgekommen, da jede Vermehrung des spektrochemischen Materials dieser Körpergruppe erwünscht ist.

Frühere Arbeiten[1]) hatten gezeigt, daß das Pyridin starke Depressionen des Brechungsvermögens besitzt, während sein Zerstreuungsvermögen annähernd normal ist. Alkyle, die an den Kern herantreten, mildern jene Depressionen und steigern die Dispersion. Wird durch einen Substituenten eine Konjugation mit einer Doppelbindung des Kerns geschaffen, so werden die Depressionen der Stammsubstanz noch weiter abgeschwächt oder in Exaltationen verwandelt. Desgleichen wachsen die Überschüsse im Zerstreuungsvermögen.

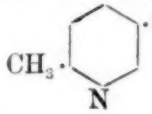
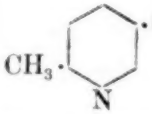
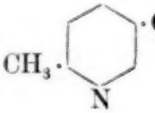
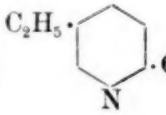
War die Konstitution der Grafschen Körper richtig bestimmt, so war darnach zu erwarten, daß die konjugationsfreien Basen I und III kleine Depressionen der Refraktion und eine leichte Erhöhung der Dispersion aufweisen würden, während die Basen II und IV, in deren Molekülen eine Konjugation vorkommt, sich voraussichtlich durch Exaltationen von jenen unterscheiden würden.

Tabelle I zeigt, daß beides tatsächlich der Fall ist; das Ergebnis der chemischen Untersuchung wird also durch den spektrochemischen Befund in unzweideutiger Weise bestätigt.

---

[1]) Auwers u. Kraul, Z. physik. Chem. **116**, 448 (1925); Auwers u. Susemihl, Z. physik. Chem. **148**, 133 (1930).

Tabelle I

| Nr. | Substanz | $d_4^{20}$ | $n_{He}^{20}$ [1] | $E\Sigma_\alpha$ | $E\Sigma_D$ | $E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ | $E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | [2] | 0,889 | 1,502* | −0,19 | −0,22 | + 6 % | + 7 % |
| 2 | $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ [2] | 0,862 | 1,492* | +0,20 | +0,18 | +10 % | +11 % |
| 3 | $\cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ [3] | 0,893 | 1,514* | — | +0,12 | — | — |
| 4 | $\cdot CH : CH \cdot CH_3$ [4] | 0,913 | 1,549 | +1,09 | +1,19 | +43 % | +49 % |
| 5 | [5] | 0,982 | 1,510 | −1,39 | −1,44 | − 2 % | − 2 % |
| 6 |  $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ Base III | 0,903 | 1,492 | −0,24 | −0,24 | +10 % | — |
| 7 |  $\cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ Base I | 0,926 | 1,512 | −0,06 | −0,06 | +13 % | +16 % |
| 8 |  $\cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ Base II | 0,938 | 1,540 | +0,88 | +0,96 | +52 % | — [6] |
| 9 |  $\cdot CH : CH \cdot CH_3$ Base IV | 0,938 | 1,544 | +1,11 | +1,18 | +58 % | +65 % |

In spektrochemischer Hinsicht überraschend ist die Höhe der spez. Exaltationen der Basen II und IV, sowohl im Ver-

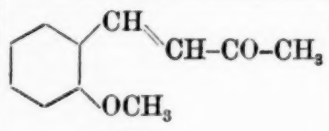
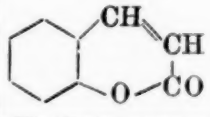
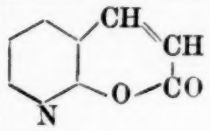
[1] Zahlen mit einem Sternchen sind Werte von $n_D^{20}$.
[2] Auwers, Liebigs Ann. Chem. **419**, 99 (1919).
[3] Lespieau, C. **1930**, II, 548.
[4] Auwers u. Eisenlohr, J. prakt. Chem. [2] **82**, 87 (1910).
[5] Auwers u. Kraul, Z. physik. Chem. **116**, 449 (1925).
[6] Mittelwerte.

gleich mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen von Pyridinderivaten, wie mit dem Verhalten der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe. Wegen der ungewöhnlich starken Erniedrigung des Brechungsvermögens der Stammsubstanz weisen vielfach auch die Homologen Depressionen auf (vgl. Tab. III, 6), und selbst Konjugationen vermögen nicht in allen Fällen die Depressionen des einfachen Pyridins völlig aufzuheben. Wenn man sieht, daß die gleiche Konjugation, die bei den Benzolderivaten die spez. Exaltationen von etwa $\pm 0{,}0$ und $+8\,\%$ auf $+1{,}15$ und $+46\,\%$ erhöht (Tab. I, 1—4), bei den Pyridinen die $E\,\Sigma$-Werte von $-1{,}42$ und $-2\,\%$ auf $+1{,}1$ und etwa $+60\,\%$ emporschnellen läßt, so erkennt man, daß hier der optische Einfluß der Konjugation auffallend stark ist. Die Spektrochemie ist daher bei diesen Verbindungen als Hilfsmittel zur Konstitutionsbestimmung besonders tauglich.

Die Beziehungen zwischen den Dichten und Brechungsindices der gesättigten Verbindungen und den ungesättigten ohne und mit Konjugation sind, wie die Tab. I zeigt, bei den Benzolderivaten und den Pyridinbasen gleich.

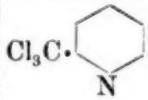
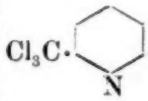
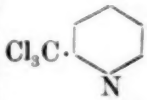
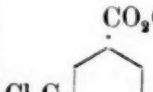
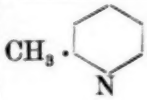
Mit den besprochenen Substanzen übersandte Herr Graf auch ein Cumarin der Pyridinreihe[1]). Es wurde samt dem gewöhnlichen Cumarin untersucht, außerdem als eine dem Cumarin in seiner Struktur verwandte monocyclische Verbindung das o-Methoxy-benzal-aceton.

Tabelle II

| Nr. | Substanz *in Chinolin* | $E\,\Sigma_a$ | $E\,\Sigma_D$ | $E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$ | $E(\Sigma_\gamma - \Sigma_a)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 |  | +2,67 | +2,93 | +175 % | — |
| 2 |  | +1,31 | +1,45 | + 87 % | +98 % |
| 3 |  | +0,30 | +0,33 | + 83 % | +92 % |

[1]) Über diesen Körper ist noch nichts veröffentlicht.

Tabelle III

| Nr. | Substanz | E $\Sigma_\alpha$ | E $\Sigma_D$ | E $(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ | E $(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | +0,21 | +0,23 | +16 % | +16 % |
| | desgl., *in Chinolin* | +0,14 | +0,12 | +17 % | — |
| 2 |  *in Chinolin* | +0,16 | +0,18 | +19 % | — |
| 3 |  *in Chinolin* | +0,13 | +0,17 | +17 % | — |
| 4 |  *in Chinolin* | +0,33 | +0,26 | +19 % | — |
| 5 |  *in Chinolin* | +0,23 | +0,24 | + 8 % | — |
| 6 |  | −0,49 | −0,50 | +10 % | +13 %[1] |
| 7 | | −0,34 | −0,32 | +15 % | +16 %[2] |

Beim Übergang des monocyclischen Ketons in das Cumarin sinken, wie man sieht, die Exaltationen ungefähr auf die Hälfte, ein charakteristisches Beispiel für die allgemeine Regel, daß Doppelbindungen in Ringen weit weniger exaltierend zu wirken pflegen als in offenen Ketten, also eine weitergehende Absättigung der freien Valenzen stattfindet. Die E $\Sigma$-Werte des Pyridin-Cumarins sind widerspruchsvoll. Man versteht allerdings, daß im Brechungsvermögen nur kleine Überschüsse vorhanden sind, weil die Depressionen der Stammsubstanz in der Refraktion so groß sind, und daß die Dispersionsüberschüsse bei beiden Cumarinen ungefähr gleich sind, weil sich Benzol und Pyridin in bezug auf das Zerstreuungsvermögen ähneln. Warum

[1] Z. physik. Chem. **116**, 453 (1925).
[2] Z. physik. Chem. (A) **148**, 133 (1930).

Tabelle IV

| Nr. | Substanz | Formel | Mol.-Gew. | Proz.-Gehalt | $t^0$ | $d_4^t$ | $n_\alpha^t$ | $n_{He}^t$ | $n_\beta^t$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I, 6 | 6-Methyl-3-[n-butyl]-pyridin | $C_{10}H_{15}N$ | 149,13 | 100 | 21,8 | 0,9018 | 1,48697 | 1,49084 | 1,50068 |
| 7 | 6-Methyl-3-[1′-buten-(2′)-yl]-pyridin | $C_{10}H_{13}N$ | 147,12 | 100 | 23,7 | 0,9226 | 1,50542 | 1,50997 | 1,52146 |
| 8 | 6-Methyl-3-[1′-buten-(1′)-yl]-pyridin [1]) | $C_{10}H_{13}N$ | 147,12 | 100 | 19,0 | 0,9388 | 1,53399 | 1,54020 | 1,55637 |
| | | | | 100 | 19,9 | 0,9381 | 1,53365 | 1,53991 | 1,55608 |
| 9 | 6-Propenyl-3-äthyl-pyridin | $C_{10}H_{13}N$ | 147,12 | 100 | 23,8 | 0,9345 | 1,53543 | 1,54171 | 1,55882 |
| II, 1 | 2-Methoxy-benzal-aceton | $C_{11}H_{12}O_2$ | 176,10 | 17,720 | 20,2 | 1,0921 | 1,61376 | 1,62292 | 1,64704 |
| | *Chinolin* | | | | 20,2 | 1,0933 | 1,61829 | 1,62707 | 1,64931 |
| 2 | Cumarin | $C_9H_6O_2$ | 146,05 | 18,027 | 20,4 | 1,1168 | 1,61645 | 1,62532 | 1,64802 |
| | *Chinolin* | | | | 20,4 | 1,0932 | 1,61820 | 1,62698 | 1,64922 |
| 3 | β-[2-Ox-pyridyl-(3)]-acrylsäure-lacton | $C_8H_5O_2N$ | 147,05 | 8,077 | 19,2 | 1,1113 | 1,61866 | 1,62736 | 1,65001 |
| | *Chinolin* | | | | 19,2 | 1,0942 | 1,61874 | 1,62752 | 1,64976 |
| III, 1 | Benzotrichlorid | $C_7H_5Cl_3$ | 195,42 | 100 | 19,0 | 1,3732 | 1,55357 | 1,55877 | 1,57097 |
| | | | | 21,276 | 20,2 | 1,1447 | 1,60756 | 1,61550 | 1,63621 |
| | *Chinolin* | | | | 20,2 | 1,0926 | 1,61785 | 1,62658 | 1,64889 |
| 2 | 2,6-Di-(trichlormethyl)-pyridin | $C_7H_3NCl_6$ | 313,79 | 13,372 | 19,5 | 1,1448 | 1,61438 | 1,62274 | 1,64401 |
| | *Chinolin* | | | | 19,5 | 1,0940 | 1,61810 | 1,62671 | 1,64903 |
| 3 | 6-Trichlormethyl-pyridin-2-carbonsäure-methylester | $C_8H_6O_2NCl_3$ | 254,44 | 14,889 | 18,9 | 1,1396 | 1,61160 | 1,61983 | 1,64084 |
| | *Chinolin* | | | | 18,9 | 1,0946 | 1,61837 | 1,62698 | 1,64930 |
| 4 | 6-Trichlormethyl-pyridin-3-carbonsäure-methylester | $C_8H_6O_2NCl_3$ | 254,44 | 8,158 | 20,0 | 1,1149 | 1,61323 | 1,62154 | 1,64328 |
| | *Chinolin* | | | | 20,0 | 1,0928 | 1,61794 | 1,62667 | 1,64898 |
| 5 | 6-Trichlormethyl-pyridin-2,4-dicarbonsäure-dimethylester | $C_{10}H_8O_4NCl_3$ | 312,46 | 12,443 | 21,0 | 1,1313 | 1,61126 | 1,61945 | 1,64055 |
| | *Chinolin* | | | | 21,0 | 1,0928 | 1,61742 | 1,62603 | 1,64835 |

[1]) Es wurden zwei, auf verschiedenen Wegen dargestellte Präparate untersucht.

IV

| $n_\beta^t$ | $n_\gamma^t$ | $M_\alpha$ Ber. | $M_\alpha$ Gef. | $M_D$ Ber. | $M_D$ Gef. | $M_\beta - M_\alpha$ Ber. | $M_\beta - M_\alpha$ Gef. | $M_\gamma - M_\alpha$ Ber. | $M_\gamma - M_\alpha$ Gef. | $EM_\alpha$ | $EM_D$ | $E(M_\beta - M_\alpha)$ | $E(M_\gamma - M_\alpha)$ | Nr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,50068 | — | 47,92 | 47,56 | 48,24 | 47,88 | 1,03 | 1,13 | 1,65 | — | −0,36 | −0,36 | +0,10 | — | I, 6 |
| 1,52146 | 1,53183 | 47,42 | 47,33 | 47,78 | 47,69 | 1,12 | 1,26 | 1,79 | 2,07 | −0,09 | −0,09 | +0,14 | +0,28 | 7 |
| 1,55637 | — | 47,42 | 48,71 | 47,78 | 49,18 | 1,12 | 1,69 | 1,79 | — | +1,29 | +1,40 | +0,57 | — | 8 |
| 1,55608 | — | | 48,72 | | 49,20 | | 1,70 | | — | +1,30 | +1,42 | +0,58 | — | |
| 1,55882 | 1,57481 | 47,42 | 49,05 | 47,78 | 49,52 | 1,12 | 1,77 | 1,79 | 2,96 | +1,63 | +1,74 | +0,65 | +1,17 | 9 |
| 1,64704 | — | 50,22 | 54,93 | 50,58 | 55,74 | 1,17 | 3,22 | 1,87 | — | +4,71 | +5,16 | +2,05 | — | II, 1 |
| 1,64931 | — | | | | | | | | | | | | | |
| 1,64802 | 1,66978 | 38,84 | 40,76 | 39,15 | 41,26 | 0,98 | 1,83 | 1,58 | 3,13 | +1,92 | +2,11 | +0,85 | +1,55 | 2 |
| 1,64922 | 1,67037 | | | | | | | | | | | | | |
| 1,65001 | 1,67143 | 37,68 | 38,12 | 38,06 | 38,48 | 0,96 | 1,76 | 1,54 | 2,95 | +0,44 | +0,48 | +0,80 | +1,41 | 3 |
| 1,64976 | 1,67091 | | | | | | | | | | | | | |
| 1,57097 | 1,58170 | 45,21 | 45,62 | 45,53 | 45,98 | 1,02 | 1,18 | 1,64 | 1,90 | +0,41 | +0,45 | +0,16 | +0,26 | III, 1 |
| 1,63621 | — | | 45,48 | | 45,77 | | 1,19 | | — | +0,27 | +0,24 | +0,17 | — | |
| 1,64889 | — | | | | | | | | | | | | | |
| 1,64401 | — | 63,17 | 63,67 | 63,60 | 64,17 | 1,32 | 1,57 | 2,14 | — | +0,50 | +0,57 | +0,25 | — | 2 |
| 1,64903 | — | | | | | | | | | | | | | |
| 1,64084 | — | 54,89 | 55,23 | 55,27 | 55,70 | 1,16 | 1,36 | 1,88 | — | +0,34 | +0,43 | +0,20 | — | 3 |
| 1,64930 | — | | | | | | | | | | | | | |
| 1,64328 | — | 54,89 | 55,72 | 55,27 | 55,93 | 1,16 | 1,38 | 1,88 | — | +0,83 | +0,66 | +0,22 | — | 4 |
| 1,64898 | — | | | | | | | | | | | | | |
| 1,64055 | — | 65,73 | 66,46 | 66,15 | 66,90 | 1,33 | 1,44 | 2,15 | — | +0,73 | +0,75 | +0,11 | — | 5 |
| 1,64835 | — | | | | | | | | | | | | | |

aber die Exaltationen des Pyridin-Cumarins so stark von denen der oben besprochenen Basen abweichen, läßt sich vorläufig nicht erklären. Eine gelegentliche Nachprüfung wäre erwünscht.

Schon vor längerer Zeit erhielt ich von Herrn Graf einige Pyridinderivate mit der Gruppe $CCl_3$ [1]). Tab. III gibt das Ergebnis der Bestimmungen an diesen Körpern und dem Benzotrichlorid wieder.

Alle untersuchten Trichlormethylderivate des Pyridins haben ein erheblich höheres Brechungsvermögen als die gewöhnlichen Homologen des Pyridins, während das Benzoltrichlorid sich in dieser Hinsicht vom Toluol nur wenig unterscheidet. Daß dieses Verhalten der gechlorten Verbindungen nicht etwas durch das als Lösungsmittel benutzte Chinolin bewirkt wird, geht daraus hervor, daß die Werte für das unverdünnte und das in Chinolin gelöste Benzotrichlorid innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind. Es handelt sich also um eine optische Eigentümlichkeit der Trichlormethyl-pyridine.

[1]) Graf u. Zettl, J. prakt. Chem. [2] **147**, 188 (1937).

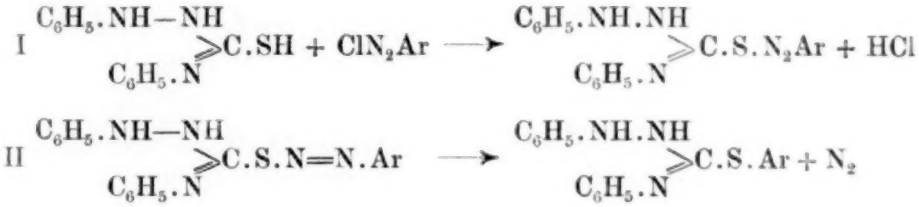
Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen

# Über die Reaktion von Diazoniumsalz mit Thioharnstoff und Derivaten

Von **M. Busch** und **Kurt Schulz**

(Eingegangen am 5. Februar 1938)

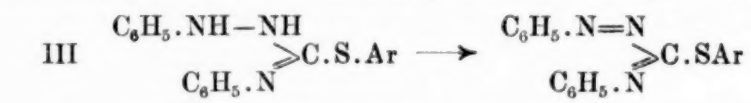
Gelegentlich der Untersuchung der isomeren Thiosemicarbazide[1]) wurde beobachtet, daß das 1,4-Diphenylthiosemicarbazid mit Benzol-diazoniumchlorid in Reaktion tritt, wobei die Flüssigkeit sich schön dunkelrot färbt, während gleichzeitig eine lebhafte Stickstoffentwicklung einsetzt. Wir haben den Vorgang näher verfolgt und konnten feststellen, daß das Diazoniumsalz am Schwefel angreift, indem das Semicarbazid sich in die Form des Isothioharnstoffs einstellt, so daß intermediär ein Derivat des Diazohydrosulfids (I) entsteht. Letzteres ist aber so labil, daß es als solches nicht zu fassen war; es gibt sofort Stickstoff ab und geht in das arylierte Isothiosemicarbazid (II) über:



Neben dem S-Aryl-diphenylthiosemicarbazid, das man zweckmäßig als Hydrochlorid isoliert, entsteht noch dessen Oxydationsprodukt (III), das die rote Färbung der Reaktionsflüssigkeit bewirkt. Die schön roten Azoderivate lassen sich

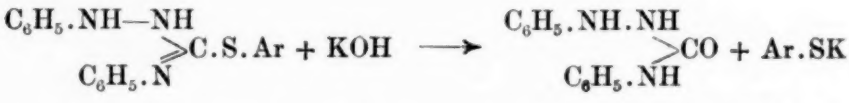
[1]) Busch u. Holzmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 320 (1901).

auch leicht aus den phenylierten Thiosemicarbaziden (II) durch Oxydation gewinnen; ihre Bildung bei dem Kupplungsprozeß

III 

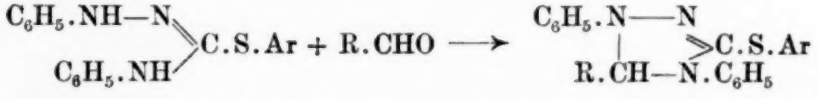
dürfte auf partieller Hydrolyse des Diazoniumsalzes und dabei auftretender salpetriger Säure beruhen[1]).

Die Thioarylather sind sehr empfindlich gegen Alkalilauge, durch die sie spielend leicht in Thiophenol und Semicarbazid zerlegt werden; die hydrolytische Spaltung vollzieht sich also folgendermaßen:



Beim p-Nitrophenyläther, $C_6H_5NH.NH.(C_6H_5N:)C.S.C_6H_4.NO_2$, ist die Empfindlichkeit gegen OH-Ion so groß, daß schon beim Versuch, aus dem Hydrochlorid durch Neutralisation mit Ammoniak die Base herzustellen, partiell p-Nitrothiophenol abgespalten wurde.

Während die Thioäther des Semicarbazids bei der Oxydation als Hydrazoverbindungen (III) in Reaktion treten, stellen sie sich bei der Einwirkung von Aldehyden in die tautomere Form ein:



Die analoge Triazolsynthese ist schon früher bei dem S-Methyläther des 1,4-Diphenylthiosemicarbazids ausgeführt worden[2]).

Als wir unsere Versuche weiterhin auf Thioharnstoffe ausdehnten und zunächst Thiocarbanilid mit Benzoldiazoniumchlorid zusammenbrachten, trat eine Reaktion nicht ein. Der Harnstoff wurde unverändert zurückerhalten, dagegen führte das bekanntlich energischer kuppelnde p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid zum Ziel. Der Verlauf der Reaktion gestaltet sich analog dem beim Thiosemicarbazid; der Diazostickstoff ent-

[1]) Vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 328 (1901).
[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 339 (1901).

weicht und man erhält den S-Nitrophenyl-diphenylisothioharnstoff

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH \\ C_6H_5.N \end{matrix}\!\!>\!C.S.C_6H_4.NO_2,$$

der durch Lauge leicht in Diphenylharnstoff und p-Nitrothiophenol zerlegt wird.

Legt man dagegen Diazoniumsalz mit dem Thioharnstoff selbst zusammen, so läßt sich auch das primäre Kupplungsprodukt

$$\begin{matrix} NH_2 \\ NH \end{matrix}\!\!>\!C.S.N{:}N.Ar$$

in Form seines salzsauren Salzes fassen. Diese Salze sind allerdings so labil, daß sie im trockenen Zustand beim Verreiben, häufig auch ohne erkennbare äußere Veranlassung, momentan unter Zischen und starker Rauchentwicklung sich zersetzen. Eine Reinigung durch Umkrystallisieren ist ausgeschlossen, da beim Einbringen der Substanzen in Solventien sofort der Zerfall unter Stickstoffentwicklung beginnt. Doch gelang es bei dem Produkt aus p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid eine Stickstoffbestimmung auszuführen, die einen dem Hydrochlorid

$$\left(\begin{matrix} H_2N \\ HN \end{matrix}\!\!>\!C.S.N_2.C_6H_4.NO_2\right)HCl$$

entsprechenden Stickstoffgehalt ergab. Überläßt man das letztgenannte Salz in abs. Alkohol der Zersetzung, so fällt gegen Beendigung der Stickstoffentwicklung ein krystalliner Körper aus, der sich als das Hydrochlorid des Thioharnstoffdisulfids $[H_2N.(HN{:})CS—]_2\,2HCl$ erwies.

Beim Abdestillieren des alkoholischen Filtrats fiel neben wenig Schwefel das Disulfid des p-Nitro-thiophenol an, während die Lösung deutlich nach Nitrobenzol roch. Aus diesem Befund ist zu schließen, daß die Zerlegung des Kupplungsproduktes als Derivat des Diazohydrosulfids sich hier nach zwei Richtungen hin vollzieht:

1. Unter Dehydrierung des Alkohols findet eine Spaltung in Thioharnstoff bzw. dessen Disulfid und Nitrobenzol statt:

$$2\,H_2N.(NH:)C.S.N_2.C_6H_4.NO_2(HCl) + H_2 \longrightarrow \begin{matrix} H_2N.(HN.)CS \\ | \\ H_2N.(HN:)CS \end{matrix} (2\,HCl) + 2\,C_6H_5.NO_2 + 2\,N_2.$$

2. Der Diazohydrosulfidäther verliert den Diazostickstoff und der resultierende p-Nitrophenylthioäther erleidet die so leicht erfolgende (vgl. oben) Hydrolyse zu Harnstoff und p-Nitrothiophenol, das, leicht oxydabel, als Disulfid anfällt.

Schließlich wurden noch Thiourethane auf ihr Verhalten gegen Diazoniumsalze geprüft. Wie beim Thiocarbanilid vermag Benzoldiazoniumchlorid nicht in die Urethanmolekel einzugreifen, wohl aber das in p-Stellung nitrierte Chlorid. Das intermediär entstehende Kupplungsprodukt spaltet jedoch nicht nur den Stickstoff der Diazogruppe, sondern weiterhin Nitrothiophenol ab, das nun seinerseits mit noch unverändertem Diazoniumsalz zum p-Nitrophenyläther des p-Nitrophenyldiazohydrosulfids

$$O_2N.C_6H_4.N = N.S.C_6H_4.NO_2$$

sich vereinigt. Dieser Thioäther krystallisiert in intensiv gelben Nadeln, die, ihrer Natur entsprechend, beim Erhitzen verpuffen; er entsteht in wechselnden Mengen bei der Kupplung verschiedener Thiourethane mit Nitrophenyldiazoniumchlorid. Beim Urethan-benzylester (Thiocarbanilsäure-O-benzylester) gelang es, den nach dem Austritt des Diazostickstoffs zu erwartenden Nitrophenylthioäther zu fassen; seine Untersuchung ergab, daß bei der Reaktion die Benzylgruppe abgespalten worden war. Der Verlauf der Reaktion, die in Benzol ausgeführt wurde, ist demnach folgendermaßen zu formulieren:

$$\begin{matrix} C_6H_5.N \\ C_6H_5.CH_2O \end{matrix}\!\!>\!C.SH + ClN_2.C_6H_4.NO_2$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.N \\ C_6H_5.CH_2O \end{matrix}\!\!>\!C.S.N{=}N.C_6H_4.NO_2 + HCl$$

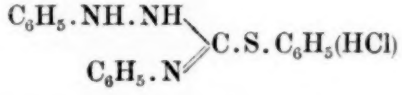
$$\longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.NH \\ O \end{matrix}\!\!>\!C.S.C_6H_4.NO_2 + N_2 + C_6H_5CH_2Cl$$

Der Endeffekt des Prozesses besteht also wie bei Xanthogenaten in der Bildung des dem Diazoniumchlorid entsprechenden Thiophenols oder dessen Äther.

## Versuche

### 1,4-Diphenylthiosemicarbazid und Benzoldiazoniumchlorid

In die auf $-5^0$ abgekühlte Lösung von 3 g Diphenylthiosemicarbazid in 50 ccm Aceton gibt man die ebenfalls gut gekühlte Lösung von 2 g frisch bereitetem Benzoldiazoniumchlorid in Aceton oder Alkohol. Trotz weiterer Kühlung in Eismischung setzt alsbald lebhafte Stickstoffentwicklung ein, während die Flüssigkeit sich schön rot färbt. Sobald die Gasentwicklung beendet ist, versetzt man die Lösung mit etwas alkoholischer Salzsäure und Äther bis zur beginnenden Trübung, worauf das Hydrochlorid des S-Phenyl-1,4-diphenyl-thiosemicarbazids



als gelbliches Krystallpulver anfällt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, dem man einige Tropfen alkoholische Salzsäure zufügt, erhält man das Salz des Thioäthers in zu Büscheln verwachsenen farblosen Blättern, die gegen $205^0$ unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Dioxan, schwer in Chloroform, kaum in Wasser, Äther und Benzol. Ausbeute etwa 30% der berechneten.

0,1748 g Subst.: 18,2 ccm N ($20^0$, 730 mm). — 0,1465 g Subst.: 0,0569 g AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{19}H_{17}N_3S.HCl$ | Ber. N 11,81 | Cl 9,98 |
| | Gef. „ 11,65 | „ 9,61 |

Behufs Gewinnung der Base leitet man in die alkoholische Lösung des Salzes zur Verhütung der Autoxydation einige Blasen Schwefelwasserstoff ein und neutralisiert darauf vorsichtig mit Ammoniak; auf Zugabe von Wasser krystallisiert dann der Thiophenoläther in farblosen, derben Nädelchen aus, die bei $75^0$ zu einem gelben Öl schmelzen.

0,1019 g Subst.: 12,1 ccm N ($20^0$, 738 mm).

$C_{19}H_{17}N_3S$ Ber. N 13,16 Gef. N 13,43

Durch Lauge wird der Äther leicht in Diphenylsemicarbazid und Thiophenol gespalten.

Aus der roten Mutterlauge vom Kupplungsprozeß scheidet sich beim Verdunsten ein dunkelrotes Öl ab, aus dem man durch Behandeln mit Alkohol und Äther dunkelrote Nädelchen isolieren kann; sie schmolzen bei 115° und erwiesen sich identisch mit dem Oxydationsprodukt der oben beschriebenen Base. Aus letzterer, wie aus ihrem Hydrochlorid, läßt sich der rote Körper leicht gewinnen, indem man in alkoholischer Lösung mit $H_2O_2$ oder mit gelbem Quecksilberoxyd erwärmt, bis das Oxyd nicht mehr geschwärzt ist. Nachdem das Quecksilberoxydul entfernt ist, fällt aus dem roten Filtrat auf Zusatz von Wasser das Oxydationsprodukt des Benzolazo-phenyliminomethan-thiophenyläthers, $C_6H_5.N=N.C(.SC_6H_5):N.C_6H_5$ in den oben bereits erwähnten roten Nädelchen vom Schmelzpunkt 115° an. Die Verbindung entsteht auch, wie schon bemerkt, durch Autoxydation der farblosen Base; in letztere kann sie durch Behandeln mit Schwefelammon in Alkohol auch leicht zurückverwandelt werden.

1,64 mg Subst.: 0,196 ccm N (23°, 738 mm).

$C_{19}H_{15}N_3S$ Ber. N 13,25 Gef. N 13,38

### Diphenylthiosemicarbazid und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid

Die Reaktion wurde wieder in Aceton eingeleitet, da das Semicarbazid in den hier in Betracht kommenden anderen Solventien zu wenig löslich ist. Das aus 2 g p-Nitranilin hergestellte Diazoniumchlorid wird in auf −5° abgekühltem Aceton suspendiert und in die auf die gleiche Temperatur gebrachte Lösung von 3 g Thiosemicarbazid in 60 ccm Aceton eingetragen. Das Diazoniumsalz geht bald in Lösung, zugleich setzt unter Rotfärbung der Flüssigkeit eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Die Reaktionsflüssigkeit läßt man noch etwa 10 Minuten in Eismischung, wobei das Hydrochlorid des entstandenen Thioäthers zur Abscheidung kommt, die man durch Zugabe von Äther unterstützt. Ausbeute 45% der berechneten. Das Salz läßt sich aus Eisessig oder Methanol–Äther, dem man einige Tropfen alkoholische Salzäure zufügt, umkrystallisieren und wird dabei in schwach gelblichen Nädelchen gewonnen; sie zersetzen sich gegen 205° unter Gasentwicklung zu einem dunkel-

braunen Öl. Die analytischen Daten entsprachen dem Hydrochlorid des Nitrothiophenoläthers

0,1382 g Subst.: 16,4 ccm N (22°, 740 mm). — 0,1134 g Subst.: 0,0679 g $BaSO_4$. — 0,157 g Subst.: 0,055 g AgCl.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{19}H_{16}O_2N_4S.HCl$ | Ber. N 13,98 | S 7,99 | Cl 8,75 |
| | Gef. „ 13,42 | „ 8,22 | „ 8,66 |

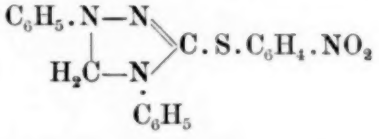
Bei dem Versuch, aus diesem Salz die Base zu gewinnen, zeigte sich, daß der Thioäther außerordentlich leicht der hydrolytischen Spaltung unterliegt, die selbst durch Ammoniak schon eingeleitet wird. Als die alkoholische Lösung des Salzes mit Ammoniak neutralisiert wurde, fielen bräunliche Krystalle an, die nach dem Umkrystallisieren aus Aceton farblose, derbe Nädelchen vom Schmp. 181° darstellten und sich identisch erwiesen mit dem Disulfid des p-Nitrothiophenols.

0,0936 g Subst.: 7,4 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{12}H_8O_4N_2S_2$ Ber. N 9,09 Gef. N 9,01

### Verhalten gegen Formaldehyd

Das salzsaure Salz des Nitrothiophenoläthers wurde in Alkohol unter Zusatz von 1 Tr. alkohol. Salzsäure mit überschüssiger Formaldehydlösung versetzt. Die Lösung blieb längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen, wobei das Reaktionsprodukt sich in rötlichen Nädelchen absetzte; sie waren durch Umkrystallisieren aus Alkohol farblos zu erhalten und schmolzen jetzt bei 127°. Die Verbindung ist als Diphenyl-dihydro-triazoläther des p-Nitrothiophenols anzusprechen.

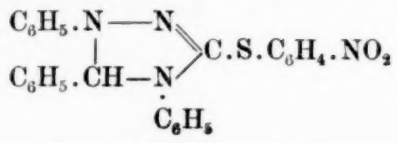


0,0908 g Subst.: 12,3 ccm N (23°, 740 mm).

$C_{20}H_{16}O_2N_4S$ Ber. N 14,89 Gef. N 15,21

Kondensation mit Benzaldehyd. Die Kondensation geht unter den gleichen Bedingungen wie die mit Formaldehyd glatt vor sich. Das zunächst stark rot gefärbte Kondensations-

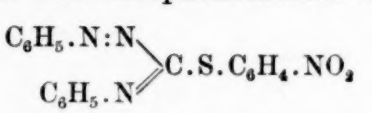
produkt krystallisiert aus Methanol, in dem es sich mit gelber Farbe löst, in lebhaft glänzenden, bräunlich-rosafarbenen Blättchen, die bei 124° zu einem roten Öl schmelzen. Löslich in siedendem Alkohol, sehr leicht in Benzol, schwer in Petroläther. Durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure erfolgt Spaltung in die Komponenten. Der N-Gehalt entsprach der Formel



0,0886 g Subst.: 10,0 ccm N (22°, 734 mm).

$C_{28}H_{20}O_2N_4S$ Ber. N 12,39 Gef. N 12,61

Die Oxydation des Nitrothiophenoläthers zur Azoverbindung



geht mittels frisch gefülltem Quecksilberoxyd leicht vonstatten. Aus Alkohol fällt die Azoverbindung in roten, derben Kryställchen an, die nach einmaligem Umkrystallisieren bei 118° schmolzen.

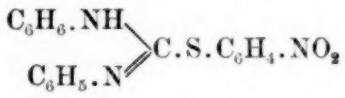
2,84 mg Subst.: 0,389 ccm N (22°, 731 mm).

$C_{19}H_{14}O_2N_4S$ Ber. N 15,46 Gef. N 15,25

### Thiocarbanilid und p-Nitrophenyldiazoniumchlorid

10 g Thiocarbanilid in Acetonlösung wurden bei −5° mit der molaren Menge Diazoniumchlorid (7 g) in Alkohol (ebenfalls gekühlt) langsam versetzt; die Flüssigkeit verblieb in Eismischung, bis die Stickstoffentwicklung beendet. Das Reaktionsprodukt ist jetzt als Krystallbrei zur Abscheidung gekommen, die man durch Zugabe von Wasser vervollständigt. Das zunächst rotbraune Produkt wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol in glänzenden, hellgelben Blättchen oder flachen Nadeln vom Schmp. 131° erhalten. Wegen der Empfindlichkeit der Substanz in siedendem Alkohol (vgl. unten) empfiehlt es sich, die Reinigung mittels Benzol-Petroläther vorzunehmen, wobei man den Körper in schwach gelblichen, spießigen Nadeln gewinnt. Löslich in siedendem Alkohol, leicht in Benzol, sehr wenig in

Petroläther. Die Ausbeute betrug etwa 90% der berechneten. Die Analysen entsprachen dem erwarteten Nitrophenoläther

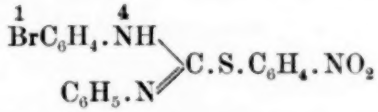


0,1581 g Subst.: 16,2 ccm N (19°, 746 mm). — 0,0872 g Subst.: 0,0600 g $BaSO_4$.

$C_{19}H_{15}O_2N_3S$ Ber. N 12,03 S 9,17 Gef. N 11,76 S 9,45

Bereits beim Umkrystallisieren, d.h. beim Kochen in Alkohol, erleidet der Thioäther eine partielle Spaltung in Diphenylharnstoff und p-Nitrothiophenol; die Hydrolyse vollzieht sich restlos in Gegenwart von Kalilauge, wobei die Flüssigkeit — bewirkt durch die $NO_2$-Gruppe — sich rot färbt. Wasser fällt nun zunächst farblose Nädelchen, die sich identisch erwiesen mit Diphenylharnstoff. Durch Ansäuern des Filtrats mit Essigsäure kommt p-Nitro-thiophenol in farblosen Kryställchen vom Schmp. 76° zur Abscheidung, die schon beim Umkrystallisieren in Alkohol durch Autoxydation zum Teil in das Disulfid vom Schmp. 181° übergehen.

Auch bei der Kupplung von p-Bromthiocarbanilid und Nitrophenyldiazoniumchlorid gelang es nicht, die als Zwischenprodukt entstehende Diazoverbindung des Thioharnstoffs als solche zu fassen. Trotz guter Kühlung setzte beim Zusammenbringen der Komponenten sofort wieder Stickstoffentwicklung ein. Der bald zur Abscheidung kommende Thioäther



ist ziemlich schwer in Alkohol löslich und setzt sich aus dieser Lösung in hellgelben, blättrigen Krystallen vom Schmp. 158° ab. Aus Benzol, von dem die Substanz in der Wärme leicht aufgenommen wird, werden auf Zusatz von Petroläther sternförmige Drusen aus gelblichen, derben Kryställchen abgeschieden. Die Ausbeute betrug 75% der berechneten.

0,1593 g Subst.: 13,9 ccm N (19°, 726 mm).

$C_{19}H_{14}O_2N_3SBr$ Ber. 9,81 Gef. 9,74

Die Spaltung in alkalischem Alkohol führte, wie erwartet, zu Monobromdiphenylharnstoff (farblose Nädelchen vom Schmelz-

punkt 245°) und p-Nitrothiophenol vom Schmp. 76° bzw. dessen Disulfid (Schmp. 181°).

0,1212 g Subst.: 9,5 ccm N (19°, 744 mm).

$(C_6H_4O_2NS—)_2$ Ber. 9,09 Gef. N 8,97

### Thioharnstoff und Benzoldiazoniumchlorid

Äquimolekulare Mengen der Komponenten wurden in Aceton unter guter Kühlung zusammengebracht; hierbei zeigt sich keine oder nur minimale Gasentwicklung. Aus der in Eismischung stehenden Flüssigkeit scheidet sich bald ein körniges, gelbliches Produkt ab, das außerordentlich unbeständig ist und sich manchmal schon beim Absaugen unter lebhafter Rauchentwicklung zersetzt. In halbwegs trockenem Zustand setzt dieser Zerfall im Schmelzröhrchen gegen 50° ein. Es liegt ein salzsaures Salz vor. Beim Versuch, letzteres aus abs. Alkohol umzukrystallisieren, beginnt alsbald eine lebhafte Stickstoffentwicklung, während aus der Lösung gelbliche Nadeln anschießen. Diese lösen sich sehr leicht in Wasser und werden auf Zusatz von abs. Alkohol zur konz. wäßrigen Lösung farblos (in wasserhellen Nadeln oder derben Kryställchen) zurückerhalten; sie beginnen über 170° sich gelb zu färben und schmelzen bei 173—174° unter Aufschäumen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech entweicht zunächst die Salzsäure, dann verbrennt der Schwefel und schließlich die zurückbleibende C- und N-haltige graue Masse restlos. Der Analyse zufolge liegt das Disulfid des Thioharnstoffs (Formamidindisulfid) in Form seines Hydrochlorids $\left(\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}\!\!>\!C.S—\right)_2.2\,HCl$ vor[1]).

0,1297 g Subst.: 0,0528 g $CO_2$, 0,0448 g $H_2O$. — 4,943 mg Subst.: 1,105 ccm N (22°, 736 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_2H_8N_4S_2Cl_2$ | Ber. C 10,76 | H 3,58 | N 25,1 |
| | Gef. „ 11,1 | „ 3,86 | „ 25,1 |

Das von der Zersetzung des Diazosalzes stammende, rot gefärbte, alkoholische Filtrat besaß den üblen Geruch des Thio-

[1]) Der Schmelzpunkt dieses Salzes wird in der Literatur sehr verschieden angegeben; nach Beilst. III, 194 soll es bei 80°, nach Beilst. Ergz. III, 79 bei 155° unter Zersetzung schmelzen; im übrigen stimmen die Angaben mit unserem Befund überein.

phenols; ein einheitlicher Körper ließ sich aus ihm nicht gewinnen.

### Thioharnstoff und p-Nitrophenyldiazoniumchlorid

Die Kupplung wurde in der oben angegebenen Weise eingeleitet. Wir erhielten das Reaktionsprodukt als hellgelbe, körnige Substanz, und zwar in einer Ausbeute von 84 % der berechneten. Die Verbindung ist ebenso labil wie die oben beschriebene, doch gelang es hier bei einiger Vorsicht, eine Stickstoffbestimmung auszuführen, nachdem eine Probe der Substanz im Exsiccator über Schwefelsäure sich hatte trocknen lassen ohne zu verpuffen. Der Stickstoffgehalt entspricht dem Hydrochlorid des Diazohydrosulfids

0,0836 g Subst.: 19,5 ccm N (17°, 731,5 mm).

$C_7H_8O_2N_5SCl$ Ber. N 26,76 Gef. N 26,54

In abs. Alkohol beginnt schon bei Zimmertemperatur der Zerfall des Salzes unter Abgabe von Stickstoff; zunächst kommt dann wieder das Hydrochlorid des Harnstoffdisulfids zur Abscheidung, während beim Abdestillieren des Alkohols ein nach Nitrobenzol riechende Masse resultiert, aus der sich neben wenig Schwefel das Disulfid des p-Nitrothiophenols (Schmp. 181°) isolieren ließ.

### Phenylthiourethan und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid

Gegenüber Benzoldiazoniumchlorid und seinem p-Chlorderivat zeigt die p-Nitroverbindung hier wieder ihre größere Reaktionsfähigkeit. Die Komponenten wurden in Aceton bei −5° zusammengebracht, nachdem das Diazoniumchlorid in etwas abs. Alkohol suspendiert werden. Die Flüssigkeit blieb in Eismischung bis die wenig lebhafte Gasentwicklung beendet war. Jetzt hatte sich die Flüssigkeit mit seidenglänzenden, intensiv zitronengelben, haarfeinen Krystallnädelchen erfüllt (0,6 g aus 2,5 g Diazoniumsalz), die sich aus Chloroformalkohol oder Aceton umkrystallisieren lassen; im Schmelzröhrchen verpuffen sie bei 142°.

In dem Reaktionsprodukt liegt der p-Nitrophenyläther des p-Nitrobenzoldiazohydrosulfids, $O_2N.C_6H_4.N:N.S.C_6H_4.NO_2$ vor, der auf dem eingangs dargelegten Wege entstanden zu denken ist und sich auch durch Synthese aus p-Nitrothiophenol und Nitrobenzoldiazoniumchlorid (in Aceton) gewinnen ließ. Das Verhalten des Körpers läßt keinen Zweifel, daß das Diazoniumchlorid am Schwefel des Thiophenols eingegriffen hat. Durch Kochen in Alkohol erleidet der Diazoäther eine Aufspaltung, bei der als Spaltprodukte Stickstoff, Nitrobenzol und Nitrothiophenol entstehen; letzteres fiel aus der Lösung in Form seines schwer löslichen Disulfids (Schmelzpunkt 181°) an.

0,1217 g Subst.: 0,2112 g $CO_2$, 0,0320 g $H_2O$. — 0,0926 g Subst.: 15,2 ccm N (20°, 732 mm). — 0,101 g Subst.: 0,0803 g $BaSO_4$.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{12}H_8O_4N_4S$ | Ber. C 47,36 | H 2,63 | N 18,42 | S 10,53 |
| | Gef. „ 47,33 | „ 2,94 | „ 18,42 | „ 10,92 |

Wie nach dem Ergebnis des vorigen Versuchs zu erwarten stand, resultiert bei der Kuppelung des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids mit Allylthiourethan (aus Allylsensoel und Äthylalkohol) wie mit dem Thiocarbanilsäure-O-methylester ebenfalls der Nitrophenyläther des Nitrobenzoldiazohydrosulfids in den gelben Nädelchen, während bei dem Benzylester, $C_6H_5.NH.CS.OCH_2.C_6H_5$ unter bestimmten Bedingungen der nach Austritt des Diazostickstoffs und Abspaltung des Benzylrestes verbleibenden Thiocarbanilsäure-S-nitrophenylester gefaßt werden konnte.

### Thiocarbanilsäure-O-benzylester und Nitrobenzoldiazoniumchlorid

Fügt man zur Acetonlösung des Urethans die äquimol. Menge des Diazoniumsalzes in abs. Alkohol, so beobachtet man bei entsprechender Kühlung zunächst mäßige Stickstoffentwicklung. Nachdem die Flüssigkeit mehrere Stunden in Eismischung verweilt, hatten sich derbe, rötliche Krystalle abgeschieden, die sich als Nitrophenoldisulfid (181°) erwiesen. Beim Verdünnen mit Wasser lieferte die Reaktionsflüssigkeit ein bräunlich gelbes Produkt, aus dem sich durch Reinigen mittels Chloroform–Alkohol die gelben Nadeln des oben beschriebenen Nitrophenyläthers des Nitrobenzoldiazohydrosulfids isolieren ließen. Außerdem wurde in der Mutterlauge noch

eine schwefelhaltige Substanz vom Schmp. 204° gefunden, aber in so geringer Menge, daß auf eine weitere Untersuchung verzichtet wurde.

Bei einem weiteren Versuch wurde der O-Benzylester (3 g) in Benzol gelöst und Nitrobenzoldiazoniumchlorid (2,3 g) unter guter Kühlung in kleinen Portionen eingetragen. Nachdem die Gasentwicklung beendet, hatte sich die Flüssigkeit mit farblosen, nadelförmigen Krystallen erfüllt. Ausbeute 1 g. Umkrystallisiert aus Benzol-Petroläther, schmolzen sie bei 158°; N- und S-haltig. Der Stickstoffgehalt entsprach dem oben genannten Thiocarbanilsäureester $C_6H_5.NH.CO.S.C_6H_4.NO_2$.

3,14 mg Subst.: 0,2793 ccm N (18,5°, 744 mm).

$C_{13}H_{10}O_3N_2S$ Ber. 10,22 Gef. N 10,2

Mitteilung aus dem Laboratorium der Universität in Samarkand

# Grundeigenschaften der Stärke von wildwachsenden Pflanzen

Von **S. M. Strepkov** und **Ch. K. Kuramschin**

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 20. November 1937)

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Stärke der Kulturpflanzen sind genügend bekannt. Vor allem kennen wir die Kartoffelstärke, die als Grundlage zum Studium der chemischen Verwandlungen der Stärke unter dem Einfluß der Temperatur, der Fermente und der Bakterien dient. Was aber die Eigenschaften der Stärken der wildwachsenden Pflanzen anbetrifft, so sind unsere Kenntnisse sehr mangelhaft, obwohl sie bedeutendes, theoretisches und praktisches Interesse bieten.

Um diese Lücke teilweise zu schließen, haben wir folgende Pflanzen untersucht:

I. Ordnung Araceae

1. Arum Korolkovi, Bgl.

II. Ordnung Liliaceae

2. Tulipa Fosteriana, Hoog.
3. Fritillaria Sewerzowi Bgl.

III. Ordnung Amaryllidaceae

4. Ungernia Sewerzowi (Bgl.), B. Fedtsch.

IV. Ordnung Iridaceae

5. Crocus alatavicus, Semenow et Bgl.
6. Iris magnifica Bgl.

V. Ordnung Cruciferae

7. Megacarpaea gigantea, Bgl.
8. Crambe Kotschiana, Boiss.

VI. Ordnung Umbelliferae

9. Bunium chaerophylloides (Bgl. et Schmalh.)
10. Bunium persicum, Boiss.

## Die Untersuchungsmethode

1. Die Ausscheidung der Stärke erfolgte auf gewöhnliche Art: die aus der zerkleinerten Pflanzenmasse in Freiheit gesetzte Stärke wurde mit destilliertem Wasser gewaschen, mit Alkohol behandelt und dann im Laufe von einigen Tagen bei Zimmertemperatur getrocknet.

2. Die Bestimmung der Feuchtigkeit und der Hygroskopizität wurde durch Trocknen bei 100—105° bis zum beständigen Gewicht bestimmt. Der absolut trockene Stoff wurde im Exsiccator bis zum ständigen Gewicht über Wasser gestellt. Die maximale Wasseranziehung wurde aus der Differenz ermittelt.

3. Das spezifische Gewicht wurde mit Hilfe eines Pyknometers von 10 ccm Inhalt bestimmt. Die Berechnung geschah nach der Formel:

$$d = \frac{a}{a + b - c} \quad \text{oder} \quad d = \frac{a}{n},$$

wobei

$a$ das Gewicht des lufttrocknen Stoffes,
$b$ das Gewicht des Pyknometers mit Wasser,
$c$ das Gewicht des Pyknometers mit Wasser und Stärke,
$n$ das Gewicht des verdrängten Wassers ist.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes nahmen wir bei allen Stärkesorten 0,5 g Substanz und arbeiteten bei 25° C.

4. Die spezifische Drehung der Stärke wurde in Salzsäure im Röhrchen von 1 dcm bei 25° vorgenommen.

0,250 g der lufttrocknen Stärke wurde in 5 ccm konz. Salzsäure gelöst, dann wurden 10—15 ccm verd. Salzsäure ($d = 1{,}12$) hinzugefügt, die Lösung in ein Pyknometer von 25 ccm überführt und bis zur Marke mit verd. Salzsäure aufgefüllt. Die Lösung wurde filtriert und dann die spez. Drehung bestimmt.

5. Die Verkleisterungstemperatur wurde nach der üblichen Methode von Sametz bestimmt.

6. Die Amylose- und Amylopektinbestimmung. Die quantitative Amylosebestimmung wurde folgendermaßen ausgeführt:

0,200 g Stärke wurden in Kleister verwandelt, dann mit heißem Wasser verdünnt, auf 45—50° abgekühlt und ein wenig Amyloseferment hinzugefügt; der Kleister wurde im Thermo-

staten bei 48—50° 15 Stunden stehen gelassen. Hernach wurde die Flüssigkeit in einen Dialysator gegossen und 48 Stunden stehen gelassen. Die quantitative Maltosebestimmung geschah nach Willstätter-Schudl. Ebenso wurde auch die Kontrollbestimmung mit reinem Amyloseferment vorgenommen. Die Amylosemenge wurde auf absolut trockner Substanz nach folgender Formel berechnet:

$$x = \frac{a \,.\, 18{,}01 \,.\, 0{,}947 \,.\, 100}{0{,}2 \,.\, K},$$

wobei

$a$ = 1 ccm 0,1 n-J-Lösung,
18,01 der Koeffizient der Maltosebestimmung,
0,947 der Koeffizient der Umrechnung der Maltosemenge auf Amylose
0,2 die Menge der lufttrocknen Stärke,
$K$ der Koeffizient der Umrechnung der lufttrocknen auf die absolut trockne Substanz ist.

## Die Stärkeeigenschaften

### 1. Arumstärke ist weiß und enthält:

0,0010 . 100 / 0,3820 . 0,8905 = 0,29 % graue Asche,
0,0584 . 100 / 0,5332 = 10,95 % Feuchtigkeit und
0,1532 . 100 / 0,4748 = 32,26 % maximale Wasseraufnahme.

Unter dem Mikroskop stellt die Stärke glasartig durchsichtige, vielkantige Körner (Abb. 1a) dar; die Kanten sind scharf und dadurch ähneln die Körner Krystallen. Die Schichtung ist schwach ausgeprägt und das Zentrum der Schichtung liegt im geometrischen Zentrum. Risse sind nicht vorhanden.

Die Arumstärkekörner sind im Vergleich zu anderen Stärkesorten klein und nicht größer als 8—10 $\mu$; große Körner von 12 $\mu$ wurden nicht beobachtet.

Die Stärkekörner haben ein spezifisches Gewicht bei 25°: 0,5 : 0,3390 = 1,475 und verkleistern bei 52,5—53,0°.

Die spez. Drehung in Salzsäure:

$$[\alpha]_D^{25} = +\,1{,}74 \,.\, 100 / 0{,}25 \,.\, 0{,}8905 \,.\, 4 \,.\, 1 = +\,195{,}39°$$

Amyloseinhalt: 5,0 . 18,01 . 0,947 . 100 / 0,2 . 0,8905 = 47,88 %
also Amylopektin . . . . . = 52,12 %

### 2. Tulipastärke ist rein weiß und enthält:

0,0010 . 100 / 0,4448 . 0,8820 = 0,25 % graue Asche,
0,0654 . 100 / 0,5538 = 11,80 % Feuchtigkeit und
0,1704 . 100 / 0,4884 = 34,88 maximale Wasseraufnahme.

Unter dem Mikroskop (Abb. 1 b) stellt die Tulipastärke glasartig durchsichtige grobe Körner dar; die Körner haben das Aussehen von Eisstückchen, die am zugespitzten Ende längliche und kreuzartige Spalten aufweisen. Die Schichten sind klein, aber deutlich zu sehen.

Die Tulipastärkekörner sind mit 32—56 $\mu$ die größten der von uns bestimmten Stärkesorten; kleinere als 16 $\mu$ haben wir nicht bemerkt.

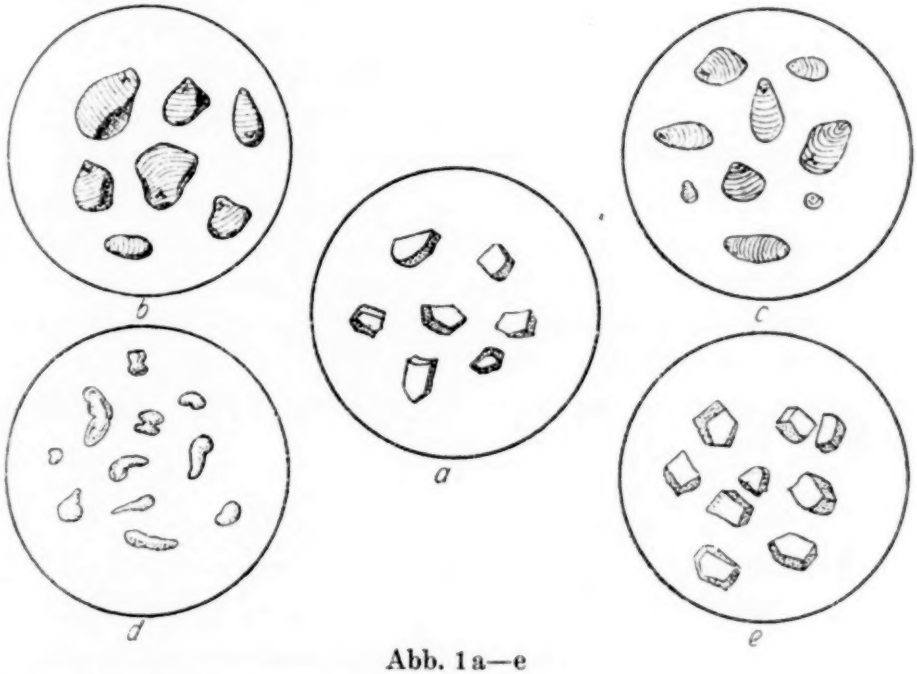



Abb. 1 a—e

Die Stärkekörner haben bei 25° spez. Gewicht: 0,5:0,3436 = 1,455 und verkleistern bei 54,5—55,0°.

Spez. Drehung dieser Stärke in Salzsäure:

$$[\alpha]_D^{25} = +\ 1{,}86 \cdot 100/0{,}25 \cdot 0{,}8820 \cdot 4 \cdot 1 = +\ 210{,}88^\circ$$

Amylosegehalt: $6{,}2 \cdot 18{,}01 \cdot 0{,}947 \cdot 100/0{,}2 \cdot 0{,}8820 = 59{,}94\ \%$

Amylopektin . . . . . = 40,06 %

3. Fritillariastärke ist weiß bis schwachgelb und enthält:

$0{,}0006 \cdot 100/0{,}2962 \cdot 0{,}8690 = 0{,}23\ \%$ weiße Asche,

$0{,}0420 \cdot 100/0{,}3204 = 13{,}10\ \%$ Feuchtigkeit und

$0{,}1026 \cdot 100/0{,}2784 = 36{,}85\ \%$ maximale Wasseraufnahme.

Unter dem Mikroskop (Abb. 1 c) erkennt man glasartige, durchsichtige eierförmige Körner mit stark ausgeprägter Schichtung und häufig kreuzartigen Spalten.

Die Größe schwankt zwischen 16—48 $\mu$; überwiegend 40—48 $\mu$.

Das spez. Gewicht bei 25° ist 0,5:0,3494 = 1,431, sie verkleistert bei 70,0—70,5°.

Spez. Drehung: $[\alpha]_D^{25} = +\ 1{,}77 \cdot 100/0{,}25 \cdot 0{,}8690 \cdot 4 \cdot 1 = +\ 203{,}68°$

Amylosegehalt in der Stärke:

$6{,}6 \cdot 18{,}01 \cdot 0{,}947 \cdot 100/0{,}2 \cdot 0{,}8690 = 64{,}74\,\%$

Amylopektin . . . . . $= 35{,}26\,\%$

4. Ungerniastärke ist rein weiß und enthält:

$0{,}0004 \cdot 100 \cdot 0{,}2340 \cdot 0{,}8833 = 0{,}19\,\%$ weiße Asche,

$0{,}0350 \cdot 100/0{,}2998 = 11{,}67\,\%$ Feuchtigkeit und

$0{,}0870 \cdot 100/0{,}2648 = 32{,}85\,\%$ maximale Wasseraufnahme.

Das mikroskopische Bild der Ungerniastärke ist originell, die Körner sind bisquit- und flaschenartig; eine Schichtung der Körner ist nicht vorhanden und sogar bei 1630-facher Vergrößerung sind keine Spalten und Risse zu bemerken (vgl. Abb. 1 d). Die Größe der Körner beträgt 20—28 $\mu$.

Spez. Gewicht bei 25°: 0,5 : 0,3546 = 1,410; Verkleisterung bei 65,5—66,0°.

Spez. Drehung in Salzsäure:

$[\alpha]_D^{25} = +\ 1{,}92 \cdot 100/0{,}25 \cdot 0{,}8833 \cdot 4 \cdot 1 = +\ 217{,}36°$

Amylose: $6{,}2 \cdot 18{,}01 \cdot 0{,}947 \cdot 100/0{,}2 \cdot 0{,}8833 = 59{,}86\,\%$

Amylopektin . . . . . $= 40{,}14\,\%$

5. Crocusstärke ist weiß mit einem unbedeutenden Rosaanflug, der bei Anfeuchtung mit Wasser sich vertieft.

Die untersuchte Stärke enthält:

$0{,}0004 \cdot 100/0{,}2678 \cdot 0{,}8906 = 0{,}16\,\%$ weiße Asche,

$0{,}0342 \cdot 100/0{,}3126 = 10{,}94\,\%$ Feuchtigkeit und

$0{,}0834 \cdot 100/0{,}2784 = 29{,}95\,\%$ maximale Wasseraufnahme.

Unter dem Mikroskop (Abb. 1 e) ähneln die Körner mit ihren scharfen Kanten der Arumstärke. Bei zerstreutem Licht haben die Körner einen perlenmutterartigen Glanz. Schichtung nicht bemerkbar und bei 1630-facher Vergrößerung sind keine Spalten zu sehen; Größe 12—16 $\mu$, seltener 8 $\mu$; kein Korn über 20 $\mu$.

Spez. Gewicht bei 25°: 0,5 : 0,3490 = 1,433; Verkleisterung bei 67,5—68,0°.

Spez. Drehung der Crocusstärke in Salzsäure:

$[\alpha]_D^{25} = +1{,}85 \cdot 100/0{,}25 \cdot 0{,}8906 \cdot 4 \cdot 1 = +207{,}72^0$

Amylose: $6{,}5 \cdot 18{,}01 \cdot 0{,}947 \cdot 100/0{,}2 \cdot 0{,}8906 = 62{,}23\,\%$

Amylopektin . . . . . $= 37{,}77\,\%$

6. Irisstärke ist ein weißer Stoff und enthält:

$0{,}0008 \cdot 100/0{,}3102 \cdot 0{,}8885 = 0{,}28\,\%$ gelbe Asche,

$0{,}0528 \cdot 100/0{,}4736 = 11{,}15\,\%$ Feuchtigkeit und

$0{,}1266 \cdot 100/0{,}4208 = 30{,}08\,\%$ maximale Wasseraufnahme.

Unter dem Mikroskop (Abb. 2a) linsen- und knäuelartige Körner mit vielen Zentren; die Schichten sind sehr gut bemerkbar; Größe 28—32 $\mu$; die kleinsten 12 $\mu$, die größten 32 $\mu$.

Spez. Gewicht bei 25°: 0,5 : 0,3328 = 1,502 und Verkleisterung bei 68,0—68,5°.

Spez. Drehung in Salzsäure:

$[\alpha]_D^{25} = +1{,}77 \cdot 100/0{,}25 \cdot 0{,}8885 \cdot 4 \cdot 1 = +199{,}21^0$

Amylosegehalt: $5{,}9 \cdot 18{,}01 \cdot 0{,}947 \cdot 100/0{,}2 \cdot 0{,}8885 = 56{,}62\,\%$

Amylopektin . . . . . $= 43{,}38\,\%$

7. Die Megacarpaeastärke hat eine weiß-gelbliche Farbe und enthält:

$0{,}0010 \cdot 100/0{,}2652 \cdot 0{,}8805 = 0{,}43\,\%$ gelbliche Asche,

$0{,}0492 \cdot 100/0{,}4116 = 11{,}95\,\%$ Feuchtigkeit und

$0{,}1288 \cdot 100/0{,}3624 = 35{,}54\,\%$ maximale Wasseraufnahme.

Unter dem Mikroskop (Abb. 2b) haben die Körner nieren- und eierförmige Form mit Querspalten und deutlich sichtbare Schichtung. Die kleinen Körner messen 8—16 $\mu$; die größeren 20 $\mu$ bis höchstens 24 $\mu$.

Spez. Gewicht bei 25°: 0,5 : 0,3576 = 1,398 und verkleistert sich bei 50,0—50,5°.

Spez. Drehung in Salzsäure:

$[\alpha]_D^{25} = +1{,}64 \cdot 100/0{,}25 \cdot 0{,}8805 \cdot 4 \cdot 1 = +186{,}27^0$

Amylosegehalt: $5{,}3 \cdot 18{,}01 \cdot 0{,}947 \cdot 100/0{,}2 \cdot 0{,}8805 = 51{,}33\,\%$

Amylopektin . . . . . $= 48{,}67\,\%$

8. Crambestärke gleicht dem Aussehen nach und unter dem Mikroskop der Megacarpaeastärke und enthält:

$0{,}0014 \cdot 100 / 0{,}3742 \cdot 0{,}8910 = 0{,}42\,\%$ weiße Asche,

$0{,}0336 \cdot 100 / 0{,}3082 = 10{,}90\,\%$ Feuchtigkeit und

$0{,}0966 \cdot 100 / 0{,}2746 = 35{,}17\,\%$ maximale Wasseraufnahme.

Unter dem Mikroskop (Abb. 2 c) ähneln die Körner der Megacarpaeastärke, nur sind sie ein wenig länger und größer: im Durchschnitt 12—16 $\mu$; die kleinsten 8 $\mu$; größere als 28 $\mu$ sind nicht vorhanden.

Spez. Gewicht bei 25°: 0,5 : 0,3398 = 1,471 und Verkleisterung bei 59,5—60,0°.

Spez. Drehung in Salzsäure:

$[\alpha]_D^{25} = +\ 1{,}80 \cdot 100/0{,}25 \cdot 0{,}8910 \cdot 4 \cdot 1 = +\ 202{,}02°$

Amylosegehalt: $5{,}4 \cdot 18{,}01 \cdot 0{,}947 \cdot 100/0{,}2 \cdot 0{,}8910 = 51{,}62\,\%$

Amylopektin . . . . . = 48,38 %

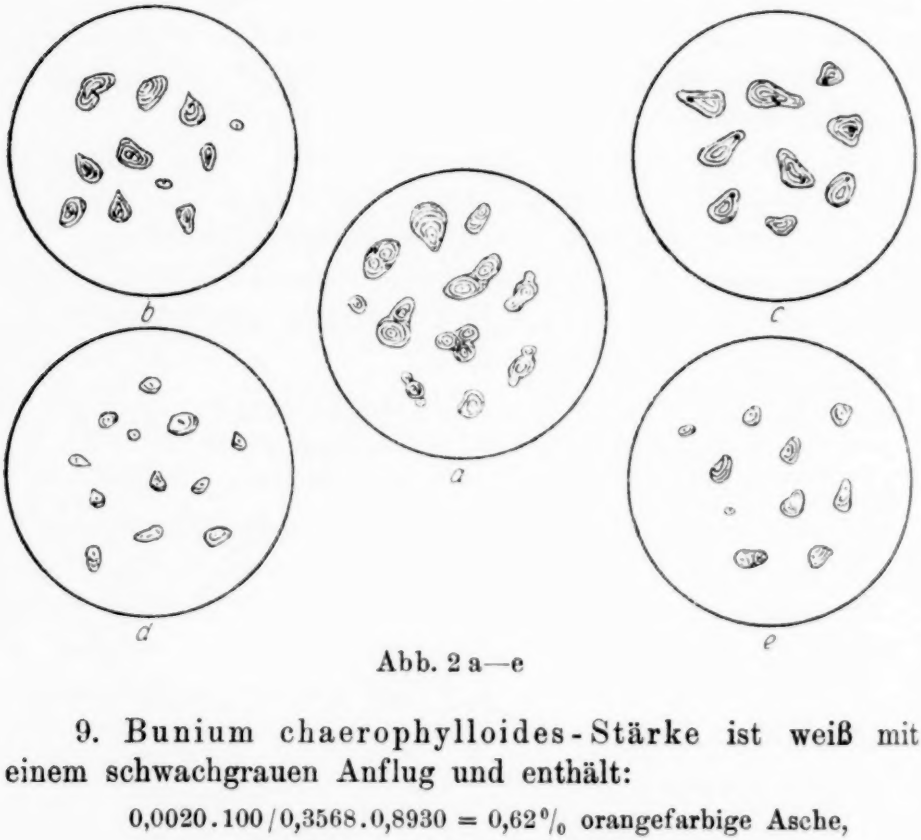



Abb. 2 a—e

9. Bunium chaerophylloides-Stärke ist weiß mit einem schwachgrauen Anflug und enthält:

0,0020 . 100/0,3568 . 0,8930 = 0,62 % orangefarbige Asche,
0,0340 . 100/0,3176 = 10,70 % Feuchtigkeit und
0,1004 . 100/0,2836 = 35,36 % maximale Wasseraufnahme.

Unter dem Mikroskop (Abb. 2 d) zeigen die Körner eine rundliche Form von 8—12 $\mu$ und nicht über 16 $\mu$ Größe mit klar ausgeprägter Schichtung und Querspalten.

Spez. Gewicht bei 25°: 0,5 : 0,3518 = 1,421. Temperatur der Verkleisterung: 53,5—54,0°.

Spez. Drehung in Salzsäure:

$[\alpha]_D^{25} = +\ 1{,}84.100/0{,}25.0{,}8930.4.1 = +\ 206{,}04^0$

Amylosegehalt: $6{,}0.18{,}01.0{,}947.100/0{,}2.0{,}8930 = 57{,}29\,\%$

Amylopektin . . . . . $= 42{,}71\,\%$

10. Bunium persicum-Stärke bildet ein weißes, etwas gelbliches Pulver und enthält:

$0{,}0024.100/0{,}3818.0{,}8797 = 0{,}71\,\%$ orangefarbige Asche,

$0{,}0458.100/0{,}3808 = 12{,}03\,\%$ Feuchtigkeit und

$0{,}1156.100/0{,}3350 = 34{,}50\,\%$ maximale Wasseraufnahme.

Unter dem Mikroskop (Abb. 2e) ähnelt die Struktur den vorher beschriebenen Körnern. Sie sind rund, eiförmig mit deutlich sichtbarer Schichtung und Querspalten. Größe 8—12 $\mu$, selten über 16 $\mu$.

Spez. Gewicht bei 25°: 0,5:0,3592 = 1,392, Verkleisterung bei 50,0—50,5°.

Spez. Drehung in Salzsäure:

$[\alpha]_D^{25} = +\ 1{,}70.100/0{,}25.0{,}8797.4.1 = +\ 193{,}24^0$

Amylosegehalt: $6{,}8.18{,}01.0{,}947.100/0{,}2.0{,}8797 = 65{,}92\,\%$

Amylopektin . . . . . $= 34{,}08\,\%$

In der nachstehenden Tab. 1 haben wir die Körner der verschiedenen Stärkesorten nach ihrer Größe angeordnet und auch die gefundenen Konstanten der Stärken graphisch angeführt (vgl. Abb. 3).

Tabelle 1

| Nr. | Stärkesorten | Größe der Körner in $\mu\mu$ | Feuchtigkeit | Hygroskopie | Asche | Spez. Gew. | Kleistertemp. | Spez. Drehung | Amylosegehalt | Amylopektingehalt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Tulipa Fosteriana | 32—56 | 11,80 | 34,88 | 0,25 | 1,455 | 55,0 | 210,88 | 59,94 | 40,06 |
| 2 | Fritillaria Sewerzowi | 40—48 | 13,10 | 36,85 | 0,23 | 1,431 | 70,5 | 203,68 | 64,74 | 35,28 |
| 3 | Iris magnifica | 28—32 | 11,15 | 30,08 | 0,28 | 1,502 | 68,5 | 199,21 | 56,62 | 43,38 |
| 4 | Ungernia Sewerzowi | 20—28 | 11,67 | 32,85 | 0,19 | 1,410 | 66,0 | 217,36 | 59,86 | 40,14 |
| 5 | Crambe Kotschiana | 12—16 | 10,90 | 35,17 | 0,42 | 1,471 | 60,0 | 202,02 | 51,62 | 48,38 |
| 6 | Crocus alatavicus | 12—16 | 10,94 | 29,95 | 0,16 | 1,433 | 68,0 | 207,72 | 62,23 | 37,77 |
| 7 | Megacarpaea gigantea | 8—16 | 11,95 | 35,54 | 0,43 | 1,398 | 50,5 | 186,27 | 51,33 | 48,67 |
| 8 | Bunium persicum | 8—16 | 12,03 | 34,50 | 0,71 | 1,392 | 50,5 | 193,24 | 65,92 | 34,08 |
| 9 | Bunium chaerophyll. | 8—12 | 10,70 | 35,36 | 0,62 | 1,421 | 54,0 | 206,04 | 57,29 | 42,71 |
| 10 | Arum Korolkovi | 8—12 | 10,95 | 32,26 | 0,29 | 1,475 | 53,0 | 195,39 | 47,88 | 52,12 |

Aus dem Vergleich der gefundenen Werte ziehen wir folgende Schlußfolgerungen:

1. Der Aschegehalt in den mittleren und größeren Körnern steht in einer geraden, die der kleinen (bis 12 $\mu$) in einer umgekehrten Abhängigkeit vom Amylopektingehalt.

2. Der Feuchtigkeitsgehalt ist direkt abhängig vom Amylosegehalt.

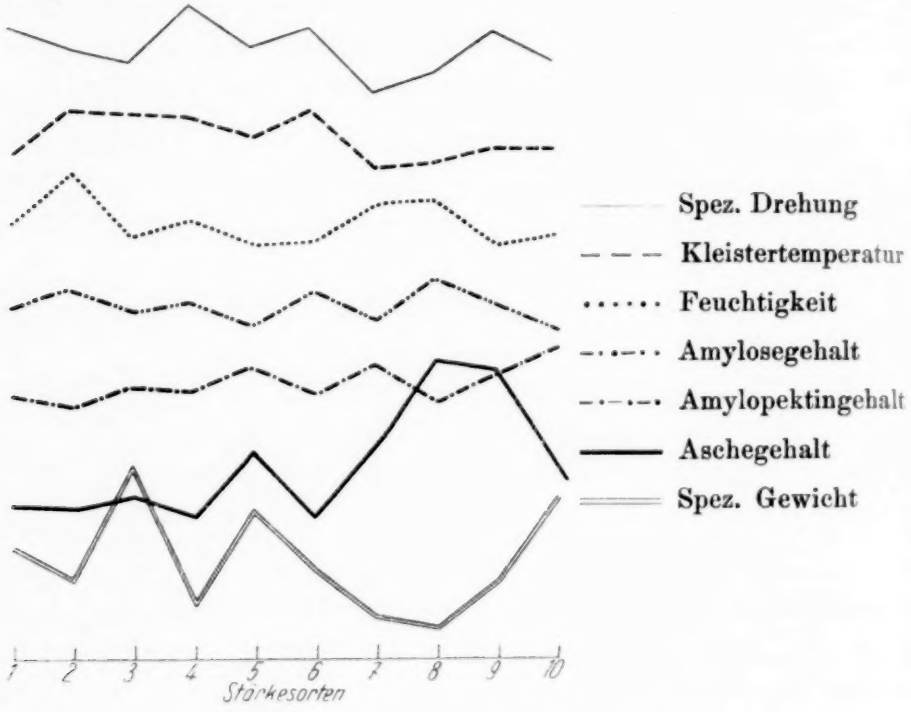



Abb. 3

3. Die spez. Drehung und die Verkleisterungstemperatur ist in den meisten Fällen abhängig vom Amylosegehalt.

4. Das spez. Gewicht hängt meistens vom Amylopektingehalt ab.

5. Keine der Konstanten steht in irgendwelcher Beziehung zu der Größe der Körner.

## Die Hydrolysierbarkeit der Stärken

Um diese Fähigkeit zu bestimmen, haben wir folgende Experimente mit Diastase angestellt.

Die zu untersuchende Stärke wurde in einem graduierten 50 ccm-Probiergläschen verkleistert, bis zur Marke 50 ccm mit

Wasser angefüllt und auf 55° abgekühlt; dann haben wir zu allen Proben die gleiche kleine Menge Diastase hinzugefügt und die Hydrolyse im Thermostaten bei 53,0—53,5° ausgeführt.

Die Menge der reduzierenden Stoffen wurde 20 Minuten nach der Diastasebeimischung bestimmt und späterhin jede Stunde, bis zwei nacheinander folgende Bestimmungen das gleiche Ergebnis hatten; die Reaktion auf Stärke war immer negativ. Ebenso wurde auch der Kontrollversuch nur mit Diastase allein durchgeführt.

Die reduzierenden Stoffe wurden nach Issekutz bestimmt: Von der zu untersuchenden Lösung wurde mit einer Mikropipette 2 ccm entnommen, in einen 100 ccm-Kolben mit langem Halse eingeführt, 18 ccm Wasser hinzugefügt und dann die Oxydation der reduzierenden Stoffe nach der entsprechenden Methode durchgeführt.

Die Menge der reduzierenden Stoffe in 2 ccm der zu untersuchenden Lösung entspricht ccm 0,05 n-$Na_2S_2O_3$ mit der entsprechenden Umrechnung auf 0,5 g absolut trockne Stärke.

Die Resultate der Bestimmung sind in der nachstehenden Tab. 2 angeführt.

Tabelle 2

| Nr. | Stärkesorten | Dauer der Hydrolyse in Stunden | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1/3 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| | | Die Menge der reduzierenden Stoffen in ccm . ccm 0,05 n-$Na_2S_2O_3$ | | | | | | |
| 1 | Tulipa Fosteriana | 0,80 | 3,80 | 5,90 | 7,00 | 7,40 | 7,50 | 7,50 |
| 2 | Fritillaria Sewerzowi | 0,90 | 3,90 | 6,00 | 6,60 | 7,00 | 7,20 | 7,20 |
| 3 | Iris magnifica | 3,30 | 5,80 | 6,90 | 7,20 | 7,40 | 7,40 | — |
| 4 | Ungernia Sewerzowi | 0,90 | 4,30 | 5,70 | 6,40 | 6,60 | 6,60 | — |
| 5 | Crambe Kotschiana | 0,50 | 2,25 | 2,80 | 3,20 | 3,50 | 3,65 | 3,65 |
| 6 | Crocus alatavicus | 0,90 | 3,90 | 5,30 | 5,80 | 5,95 | 5,95 | — |
| 7 | Megacarpaea gigantea | 3,70 | 6,75 | 7,10 | 7,45 | 7,60 | 7,80 | 7,80 |
| 8 | Bunium persicum | 2,80 | 6,25 | 6,85 | 7,20 | 7,40 | 7,50 | 7,50 |
| 9 | Bunium chaerophyll. | 5,20 | 6,85 | 7,20 | 7,40 | 7,60 | 7,80 | 7,80 |
| 10 | Arum Korolkovi | 3,20 | 6,05 | 7,00 | 7,30 | 7,45 | 7,60 | 7,60 |

Aus der graphischen Darstellung (Abb. 4) ziehen wir folgenden Schluß:

1. Die kleinkörnige Stärke wird energischer hydrolysiert als die grobkörnige, mit Ausnahme der vielkörnigen Irisstärke.

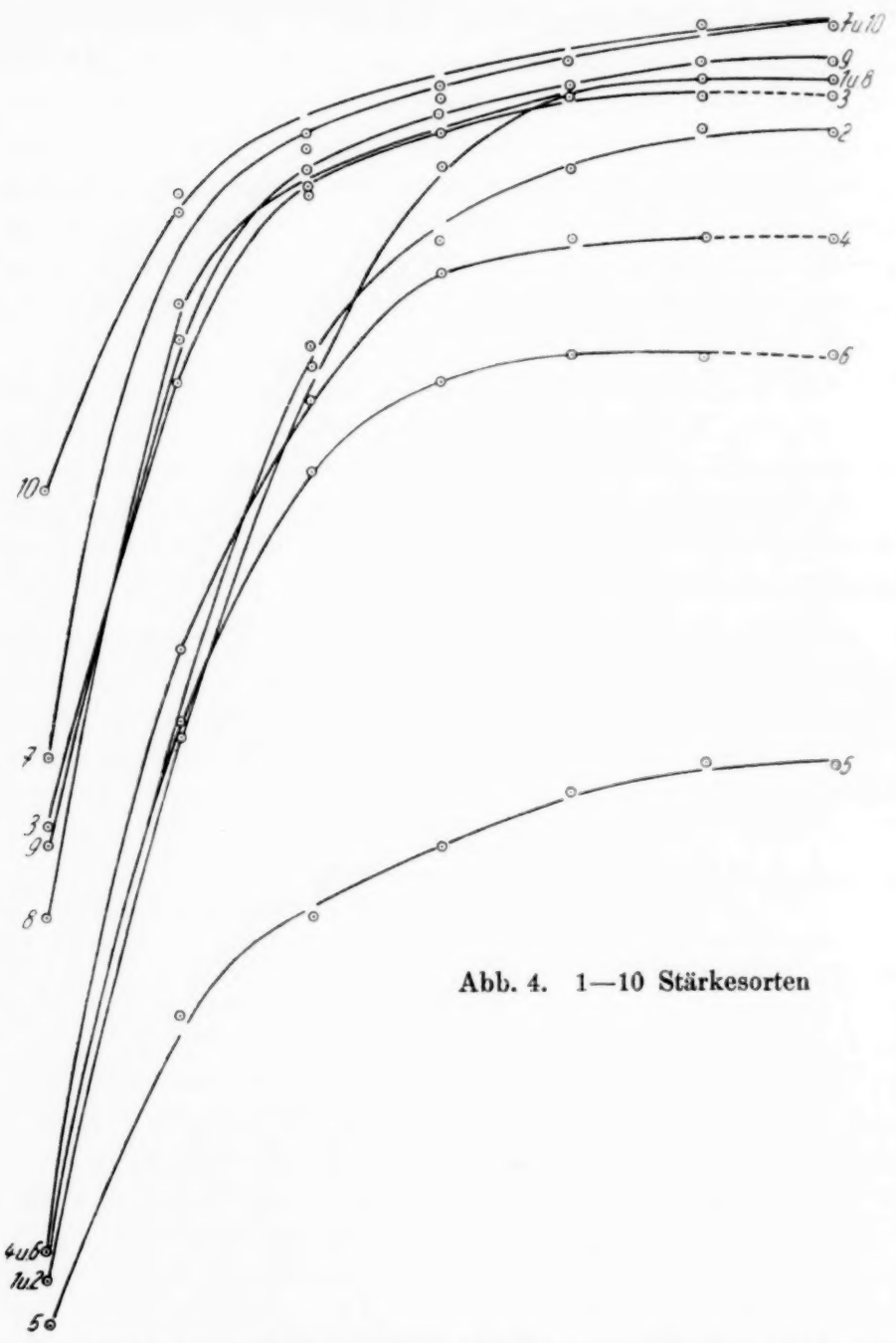



Abb. 4. 1—10 Stärkesorten

2. Diejenige Stärke, deren Verkleisterungstemperatur niedriger oder gleich der Hydrolysetemperatur ist, hydrolysiert sich energischer als die Stärke, deren Kleistertemperatur höher ist.

3. Die Stärke mit größerem Amylopektingehalt hydrolysiert sich energischer, mit Ausnahme der Crambestärke.

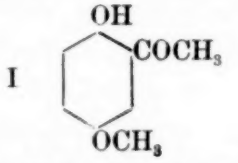
Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

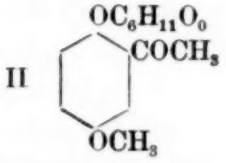
# Die Synthese des Gluco-chinacetophenon-monomethyläthers

Von **F. Mauthner**

(Eingegangen am 23. Februar 1938)

Vor 2 Jahren haben Goris und Canal[1]) aus Primula acaulis ein neues Glucosid isoliert, das bei der Spaltung als Aglykon Chinacetophenon-monomethyläther (2-Oxy-5-methoxy-acetophenon) (I) ergab. Vor kurzem teilte ich in diesem Journale eine zweckmäßige Darstellungsweise[2]) dieses Oxyketons mit und beschäftigte mich seitdem mit der Synthese des Glucosides. Ich benutzte ein Verfahren, das ich vor längerer Zeit bei der Synthese des Piceins[3]) verwendet habe. Zu diesem




Zwecke wurde Chinacetophenon-monomethyläther in alkalischer, acetonisch wäßriger Lösung mit $\alpha$-Acetobromglucose kondensiert und lieferte so das Tetraacetyl-glucochinacetophenon-monomethyläther. Beim längeren Schütteln des Acetylderivates mit verd. Barytlauge bei gewöhnlicher Temperatur entstand in guter Ausbeute das Glucosid (II).

## Experimenteller Teil

### Tetraacetylgluco-chinacetophenon-monomethyläther

3 g Chinacetophenon-monomethyläther und 9 g Acetobromglucose wurden in 20 ccm reinem Aceton gelöst. Zu dieser

[1]) C. **1937**, I, 359. [2]) J. prakt. Chem. [2] **149**, 324 (1937).
[3]) J. prakt. Chem. [2] **88**, 764 (1913).

Lösung gibt man unter äußerer Kühlung bei +5° nach und nach eine Lösung von 0,9 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser unter Schütteln. Man fügt dann gleich 10 ccm Aceton hinzu und nach 5 Minuten nochmals 20 ccm. In 5 Minuten versetzt man mit 15 ccm Wasser in drei Portionen. Die Lösung blieb 5 Stunden lang vollkommen homogen. Dann wurde das Aceton i. V. bei gewöhnlicher Temperatur abgesaugt und das zurückbleibende ölige Produkt öfter mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Das Öl wurde in heißem Methylalkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und mit Wasser bis zur beginnenden Krystallisation versetzt. Ausbeute 0,5 g. Nach 1-tägigem Stehen wurde das Tetraacetylderivat abgesaugt und aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert. Das Tetraacetyl-gluco-chinacetophenon-monomethyläther krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 159—160° schmelzen.

3,985 mg Subst.: 8,045 mg $CO_2$, 2,230 mg $H_2O$.

$C_{23}H_{32}O_{12}$ Ber. C 55,20 H 6,40 Gef. C 55,05 H 6,21

### Gluco-chinacetophenon-monomethyläther

2 g feinst gepulvertes Tetraacetylglucosid wurden auf der Schüttelmaschine 18 Stunden lang mit 150 ccm 6%-iger Barytlauge in Bewegung gehalten. Dann wurde von ganz wenig Ungelöstem abfiltriert und in die Lösung 2 Stunden lang zur Ausfällung des überschüssigen Baryts einem Kohlensäurestrom eingeleitet. Vom Bariumcarbonat wurde abfiltriert und die Lösung i. V. bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur auf ein kleines Volumen eingedampft. Die Lösung wurde in einer Porzellanschale in einem Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure vollkommen eintrocknen gelassen. Die zurückbleibende Masse wurde fein gepulvert und mit viel Essigsäureäthylester auf dem Wasserbade extrahiert. Die Lösung wurde konzentriert und schied hierbei das Glucosid aus. Ausbeute 0,8 g. Zur weiteren Reinigung wurde der Körper aus Essigsäureäthylester nochmals umkrystallisiert.

4,790 mg Subst.: 9,620 mg $CO_2$, 2,675 mg $H_2O$.

$C_{15}H_{20}O_8$ Ber. C 54,87 H 6,09 Gef. C 54,73 H 6,24

Der Glucochinacetophenon-monomethyläther bildet farblose Nadeln, die bei 139—140° schmelzen; er ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; in Äther fast unlöslich.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

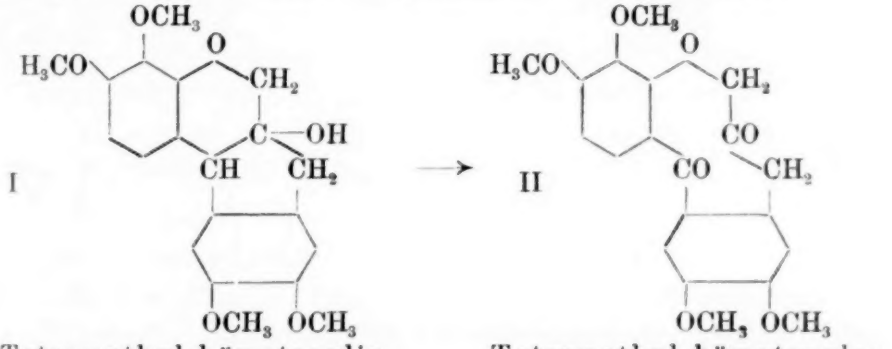
# Reduktionsprodukte des Tetramethyl-hämatoxylons und des Trimethyl-brasilons

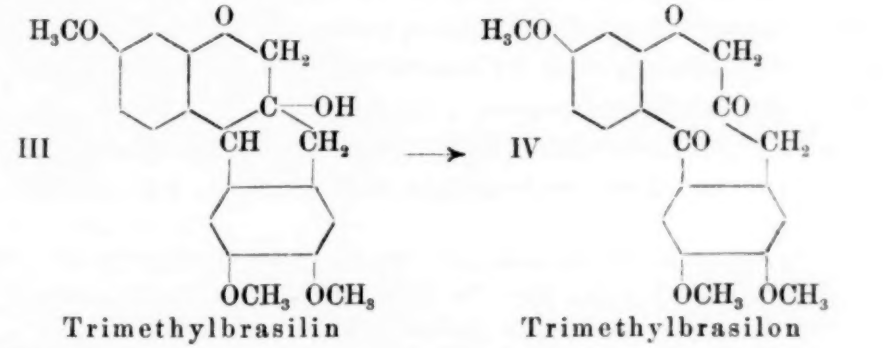
## [XVI. Mitteilung zur Brasilin- und Hämatoxylinfrage[1])]

Von **P. Pfeiffer, E. Döring, H. Kobs** und **H. Werner**

(Eingegangen am 16. Februar 1938)

Bekanntlich geht Tetramethyl-hämatoxylin bei der Oxydation mit Chromsäure in Tetramethyl-hämatoxylon, Trimethyl-brasilin unter den gleichen Bedingungen in Trimethyl-brasilon über, entsprechend den Gleichungen:



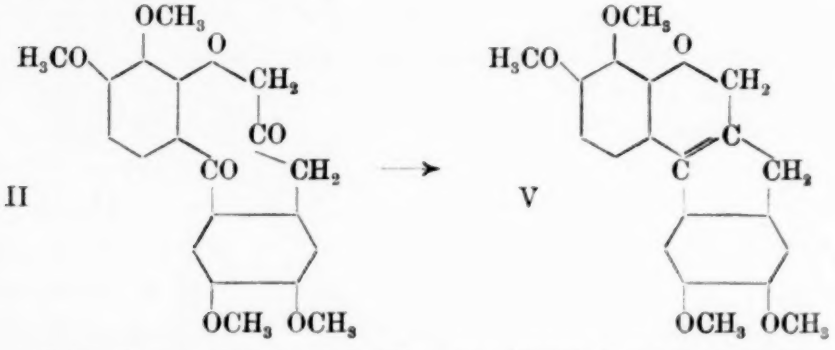




[1]) **14. Mitteilung**: J. prakt. Chem. [2] **140**, 9 (1934); **15. Mitteilung**: J. prakt. Chem. [2] **144**, 54 (1935).

Beide Diketone sind synthetisch zugängig, so daß es nahe lag, sie systematischen Reduktionsversuchen zu unterwerfen, um so vielleicht die Synthese der beiden Naturstoffe Hämatoxylin und Brasilin zu erreichen. Über solche Reduktionsversuche ist sowohl von englischer Seite wie von Bonn aus schon mehrfach berichtet worden. Wir wollen nun unsere neueren Erfahrungen auf diesem Gebiet mitteilen, und schildern zunächst unsere Versuche in der Hämatoxylin-, dann die in der Brasilinreihe.

### a) Reduktionsprodukte des Tetramethyl-hämatoxylons

Schon längst bekannt ist die Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylons zum Tetramethyl-anhydro-hämatoxylin (V) (Tetramethoxychrominden)[1]). Hierüber haben J. Herzig u. J. Pollak[2]) im Jahre 1905 berichtet.




Die Konstitution der Herzig-Pollakschen Verbindung ergibt sich aus der von P. Pfeiffer, E. Haack u. J. Willems 1928 durchgeführten Vollsynthese.[3]).

Unsere eigenen Reduktionsversuche sind mit Magnesium und Eisessig[4]), mit Natriumamalgam und Eisessig, mit Zinkamalgam, Eisessig und Salzsäure und mit Zinkstaub und Eisessig durchgeführt worden.

Bei der Reduktion mit Magnesium und Eisessig lassen sich drei verschiedene Produkte isolieren:

---

[1]) Vgl. zu dieser Nomenklatur, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 279 (1938).

[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2166 (1905).

[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 291 (1928).

[4]) Vgl. hierzu auch P. Pfeiffer, O. Angern, E. Haack u. J. Willems, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1923 (1928) u. P. Pfeiffer, R. Hilpert u. P. Schneider, J. prakt. Chem. [2] **137**, 227 (1933).

1. Eine Verbindung $C_{20}H_{22}O_7$ vom Schmp. 188° und von tief blau-violetter Halochromie, die dadurch entsteht, daß das zwischen den beiden Benzolkernen befindliche Carbonyl zur sekundären Alkoholgruppe reduziert wird. Wir bezeichnen sie als Tetramethyl-hämatoxylonol[1]). Sie ist in der vorläufigen Mitteilung irrtümlich als Dioxykörper aufgeführt worden.

2. Eine Verbindung $C_{20}H_{22}O_6$ mit blutroter Halochromie, die isomer mit Tetramethyl-hämatoxylin ist und als Tetramethyl-iso-hämatoxylin bezeichnet werden soll; sie tritt in cis-trans-isomeren Formen von den Schmp. 196 und 163° auf ($\alpha$- und $\beta$-Form)[2]).

3. Eine Verbindung $C_{40}H_{42}O_{14} = (C_{20}H_{21}O_7)_2$ vom Schmelzpunkt 287°, die sich in konz. Schwefelsäure tannengrün löst; ihr kommt eine pinakonartige Konstitution zu[3]).

Bei der Reduktion des Diketons mit Natriumamalgam und Eisessig bildet sich wiederum der Onolkörper $C_{20}H_{22}O_7$ mit blau-violetter Halochromie; außerdem entsteht aber eine mit Tetramethyl-hämatoxylin isomere Verbindung $C_{20}H_{22}O_6$ vom Schmp. 150°, die ebenso wie das Tetramethyl-iso-hämatoxylin, mit Schwefelsäure eine blutrote Halochromie gibt, trotzdem aber mit diesem Reduktionsprodukt nicht identisch ist. Sie erhält den Namen Tetramethyl-allo-hämatoxylin. Wie der Isokörper kommt auch sie in isomeren Formen vor, die als $\alpha$- und $\beta$-Form unterschieden werden sollen (Schmelzpunkt 166 und 150°).

Die Reduktion des Diketons mit Zinkamalgam, Eisessig und Salzsäure führt im wesentlichen zu amorphen Produkten, die sich nicht reinigen ließen. In geringer Menge konnte aber eine Verbindung $C_{20}H_{22}O_5$ vom Schmp. 149—150° isoliert werden, die sich als identisch mit dem Tetramethyl-desoxy-hämatoxylin (Tetramethoxychromindan) erwies, welches sich vom Tetramethyl-hämatoxylin nur durch das Fehlen der alkoholischen Hydroxylgruppe unterscheidet.

---

[1]) Bildet sich auch aus dem Diketon mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr.

[2]) Der Schmelzpunkt der $\alpha$-Form ist in der vorläufigen Mitteilung zu 188—192° angegeben.

[3]) In der vorläufigen Mitteilung ist die Formel zu $C_{20}H_{22}O_7$ und der Schmelzpunkt zu 283° angegeben.

Schon 1928 haben Perkin, Ray und Robinson[1]) beim Trimethylbrasilon Reduktionsversuche mit Zinkstaub und Eisessig ausgeführt. Mit diesem Verfahren erhielten wir beim Tetramethylhämatoxylon wiederum das schon mehrfach erwähnte Tetramethyl-hämatoxylonol $C_{20}H_{22}O_7$ vom Schmp. 188° und die pinakonartige Substanz $(C_{20}H_{21}O_7)_2$ vom Schmp. 287°. Vor allem aber ließ sich eine dem Tetramethyl-hämatoxylonol isomere Verbindung $C_{20}H_{22}O_7$ isolieren, die sich in Analogie zu der entsprechenden Perkinschen Verbindung in der Brasilinreihe als ein Tetramethyl-oxy-hämatoxylin erwies.

Wir konnten also bisher insgesamt 6 Reduktionsprodukte des Tetramethyl-hämatoxylons $C_{20}H_{20}O_7$ isolieren:

1. *Tetramethyl-hämatoxglonol*, $C_{20}H_{22}O_7$
2. *Tetramethyl-oxy-hämatoxylin*, $C_{20}H_{22}O_7$
3. *Tetramethyl-iso-hämatoxylin*, $C_{20}H_{22}O_6$
4. *Tetramethyl-allo-hämatoxylin*, $C_{20}H_{22}O_6$
5. *Tetramethyl-desoxy-hämatoxylin*, $C_{20}H_{22}O_5$
6. *Pinakonkörper* $C_{40}H_{42}O_{14} = (C_{20}H_{21}O_7)_2$,

von denen die Verbindungen 3 und 4, die in cis-trans-isomeren Formen auftreten, als Isomere des Tetramethyl-hämatoxylins besonderes Interesse verdienen:

| $C_{20}H_{22}O_6$ | Schmp. | $H_2SO_4$-Lösung |
|---|---|---|
| *Tetramethyl-hämatoxylin* . . . . . | 142° | *orangegelb* Ablauf fast farblos |
| *α-Tetramethyl-iso-hämatoxylin* . . . . . | 196° | *blutrot* |
| *β-Tetramethyl-iso-hämatoxylin* . . . . . | 163° | *blutrot* |
| *α-Tetramethyl-allo-hämatoxylin* . . . . | 166° | *blutrot* |
| *β-Tetramethyl-allo-hämatoxylin* . . . . | 150° | *blutrot* |

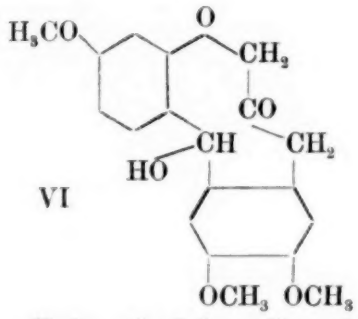
Die einzelnen Reduktionsprodukte sollen nun der Reihe nach besprochen werden.

### 1. Tetramethyl-hämatoxylonol, $C_{20}H_{22}O_7$

Diese Verbindung gleicht im gesamten chemischen Verhalten so sehr dem analogen Reduktionsprodukt des Trimethyl-brasilons, dem Trimethyl-brasilonol von der Formel VI[2]),

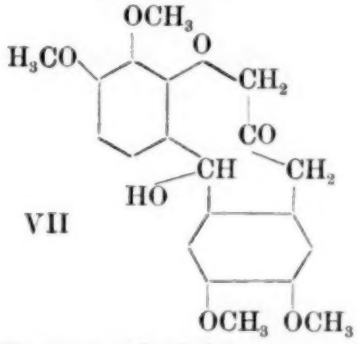
[1]) J. chem. Soc., London **1928**, I, 1507.
[2]) P. Pfeiffer u. R. Hilpert, J. prakt. Chem. [2] **137**, 230 (1933).

dessen Konstitution eingehend bewiesen werden konnte, daß wir ihm die entsprechende Formel VII geben müssen[1]).



VI

Trimethyl-brasilonol



VII

Tetramethyl-hämatoxylonol

Bei seiner Bildung aus Tetramethyl-hämatoxylon (II) ist also einfach das zwischen den beiden Benzolkernen befindliche Carbonyl zur sekundären Alkoholgruppe reduziert worden.

Die Verbindung bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 188°, die, entsprechend dem Verhalten des Trimethyl-brasilonols, mit konz. Schwefelsäure eine tief blau-violette Lösung geben. Diese tiefe Lösungsfarbe ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß die Verbindung ein Carbinolhydroxyl enthält.

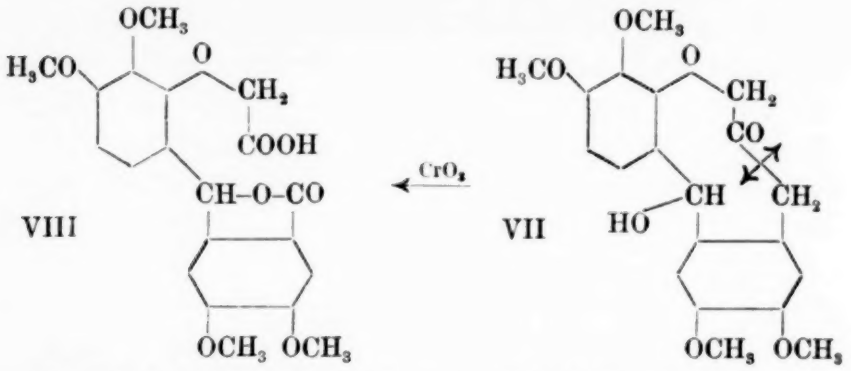
Den eigentlichen Beweis für die Zweckmäßigkeit der von uns für das Reduktionsprodukt gewählten Formulierung VII liefert der Verlauf der Oxydation mit Chromsäure. Wir erhielten eine in farblosen Nadeln krystallisierende Säure von der Formel $C_{20}H_{20}O_9$, deren Schmelzpunkt bei 191,5 bis 193° lag. Bei der Durchsicht der Literatur zeigte es sich nun, daß schon vor längerer Zeit Perkin[2]) beim oxydativen Abbau des Tetramethyl-hämatoxylins mit Kaliumpermanganat zur Hämatoxylinsäure und bei der nachträglichen Reduktion dieser Säure eine Verbindung $C_{20}H_{20}O_9$ vom Schmp. 193,5 isoliert hatte. Die „Reduktionssäure" hatte von ihm den Namen Dihydrohämatoxylinsäurelacton erhalten; ihre Konstitution im Sinne der Formel VIII ist später von Perkin u. Robinson[3]) eindeutig bewiesen worden.

---

[1]) Die provisorische Formel in den Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1923 (1928) kommt also in Wegfall.

[2]) J. chem. Soc., London **81**, 239 (1902).

[3]) J. chem. Soc., London **93**, 496 (1908).




Wir haben die Versuche von Perkin wiederholt, und seine Dihydrolactonsäure eingehend mit unserer durch oxydativen Abbau erhaltenen Säure verglichen. Die beiden Verbindungen erwiesen sich als völlig identisch.

Sie zeigten das gleiche Aussehen (farblose Nadeln), den gleichen Schmelzpunkt und im Gemisch keine Schmelzpunktsdepression. Auch im Verhalten gegen konz. Schwefelsäure herrschte völlige Übereinstimmung. In beiden Fällen war die Lösungsfarbe in der Kälte rosarot, in der Wärme rotstichig-lila. Auch die Methylester beider Säuren waren identisch. Sie schmolzen einzeln und im Gemisch bei 150—160°.

Wie die obige Gegenüberstellung der Formeln VII und VIII zeigt, ist die Bildung der Perkinschen Lactonsäure VIII beim oxydativen Abbau des Tetramethyl-hämatoxylonols VII eine wesentliche Stütze dafür, daß bei der Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylons zum Onol keine Umlagerung des polycyclischen Systems eingetreten ist, und daß sich einfach durch Aufnahme zweier Wasserstoffatome ein cyclisches Oxyketon gebildet hat.

Von weiteren Tatsachen, die für unsere Formulierung sprechen, seien noch die folgenden erwähnt:

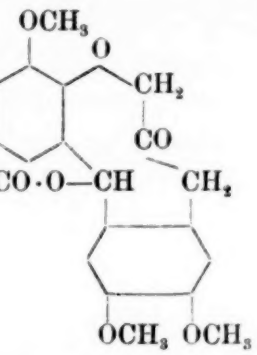
Das Vorhandensein einer freien Hydroxylgruppe ergibt sich aus der leichten Acetylierbarkeit der Verbindung zu einem Monoacetylderivat[1]). Dabei mag es dahin gestellt bleiben, ob dem Acetylderivat die Formel IX oder X zukommt.

Die Formel X würde der Formulierung entsprechen, die wir für das acetylierte Trimethyl-brasilonol gewählt haben.

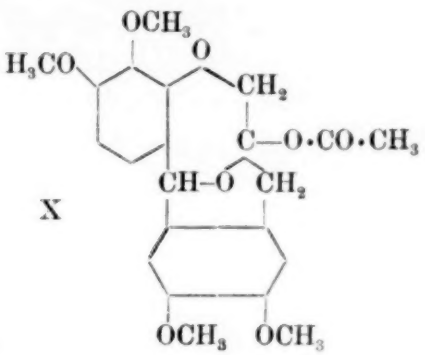
Daß eine Ketogruppe im Tetramethyl-hämatoxylonol enthalten ist, zeigt die leichte Bildung eines Oxims (Schmp. 230°)

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1931 (1928).

IX



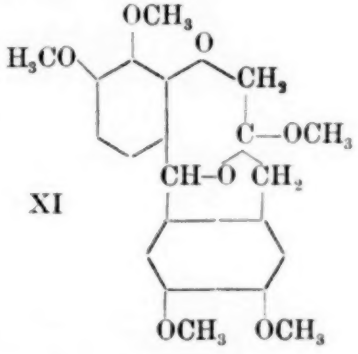
X



mit salzsaurem Hydroxylamin, welches sich leicht wieder rückwärts zum Ausgangsprodukt verseifen läßt. Ein cyclisches Keton mit Methylengruppen, die das Carbonyl einschließen, muß leicht enolisierbar sein. Durch diese leichte Enolisierbarkeit erklärt es sich, daß sich das Onol gut in wäßrigem Alkali löst und aus der alkalischen Lösung mit Säuren wieder unverändert ausgefällt werden kann (Reinigungsmethode!).

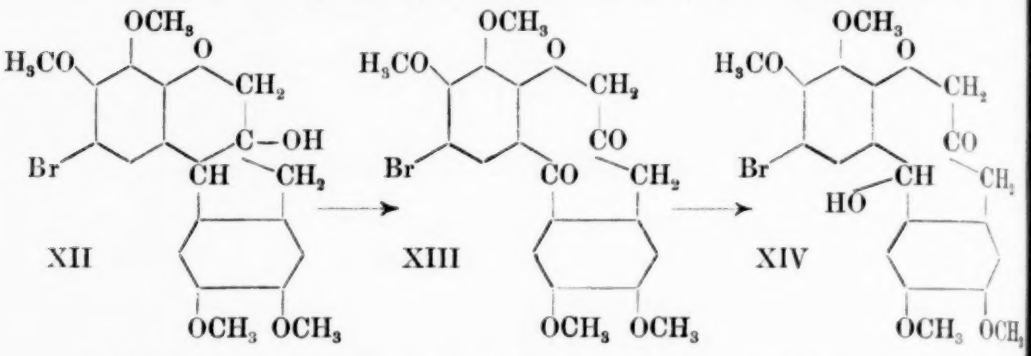
Sehr leicht läßt sich das Onol methylieren. Der Methyläther $C_{21}H_{24}O_7$ krystallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 167—169° und wird durch Schwefelsäure wieder zum Grundkörper verseift. Da dieser Methyläther keinen aktiven Wasserstoff besitzt und kein Oxim gibt, so erteilen wir ihm die acetalartige Formel XI, in Analogie zur Formulierung des Methyläthers des Trimethyl-brasilonols.

XI



Bei der Oxydation des Methyläthers mit Chromsäure werden 2 H-Atome durch 1 O-Atom ersetzt, so daß eine Verbindung der Formel $C_{21}H_{22}O_8$ entsteht; sie schmilzt bei 208° und gibt mit konz. Schwefelsäure eine in der Durchsicht hellgrüne, in der Aufsicht weinrote Lösung. Das Oxydationsprodukt wurde nicht weiter untersucht.

Wir haben dann noch auf einem Wege, der ohne weiteres verständlich ist, ausgehend vom Tetramethyl-hämatoxylin, ein bromiertes Tetramethyl-hämatoxylonol dargestellt. Es zeichnet sich durch eine grüne[1]) Halochromie aus, so daß sich bei der

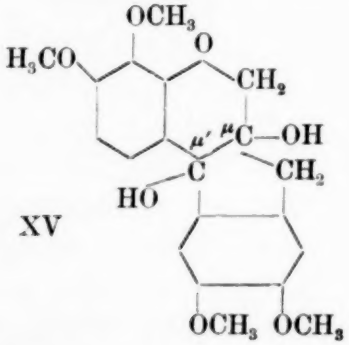



Einführung eines Bromatoms in das Tetramethyl-hämatoxylonol die Halochromie von blau-violett nach grün vertieft. Genau das gleiche hatten wir schon in der Brasilinreihe gefunden; dort ist auch die Stellung des Bromatoms eindeutig bewiesen worden, so daß wir bei den bromhaltigen Verbindungen der Hämatoxylinreihe die Stellung des Bromatoms als gegeben annehmen können.

### 2. μ′-Oxy-tetramethyl-hämatoxylin.

3,4,9,10-Tetramethoxy-μ,μ′-dioxychromindan[2]), $C_{20}H_{22}O_7$

Daß dieses Reduktionsprodukt des Tetramethyl-hämatoxylons (Darstellung vgl. S. 202), welches in farblosen Rhomboedern vom Schmp. 194° krystallisiert und mit konz. Schwefelsäure eine tiefrote Halochromie gibt, die Konstitutionsformel XV besitzt, folgt aus der Tatsache, daß bei der Oxydation mit




[1]) In großer Verdünnung.

[2]) Über die Nomenklatur vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 279 (1938).

Chromsäure Tetramethyl-hämatoxylon zurückgebildet wird und daß sich **2** Hydroxylgruppen nachweisen lassen.

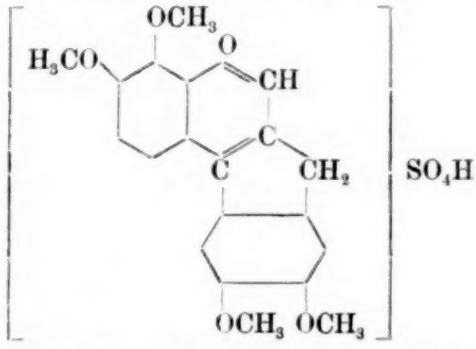
Die eine der beiden Hydroxylgruppen — und zwar die in $\mu'$ befindliche — ist die Ursache für die Bildung tieffarbiger Salze mit anorganischen Säuren. Es ließen sich die folgenden Carbeniumsalze in reiner Form isolieren:

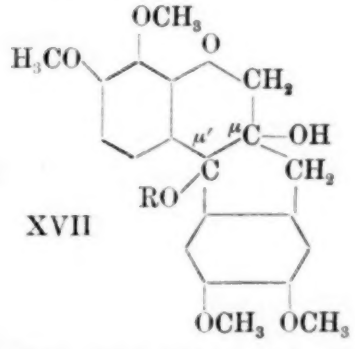
$[C_{20}H_{21}O_6]Cl$ . . . tiefrote Nadeln [1])
$[C_{20}H_{21}O_6]Br$ . . . tiefrote Nadeln
$[C_{20}H_{21}O_6]J$ . . . . tiefrote Nadeln mit messinggelbem Oberflächenglanz
$[C_{20}H_{21}O_6]ClO_4$ . . rotviolette Nadeln
$[C_{20}H_{21}O_6]SO_4H$ . tiefrote Nadeln

Besonders auffällig ist die tiefe Farbe der Halogenide, da diese in verwandten Körperklassen meist farblos sind und erst durch Anlagerung von Säuren oder Metallsalzen in farbige, salzartige Substanzen übergehen.

Erwärmt man die rote Lösung des sauren Sulfats in konz. Schwefelsäure kurze Zeit, so entsteht unter Wasserabspaltung ein in Wasser spielend leicht lösliches, in orangeroten Nadeln krystallisierendes Salz von der Formel $[C_{20}H_{19}O_5]SO_4H$, in welchem ein Pyryliumsalz vorliegt. Es ist identisch mit dem schon vor längerer Zeit auf anderem Wege erhaltenen sogenannten Isohämateinsulfat von der Formel XVI.

XVI




XVII

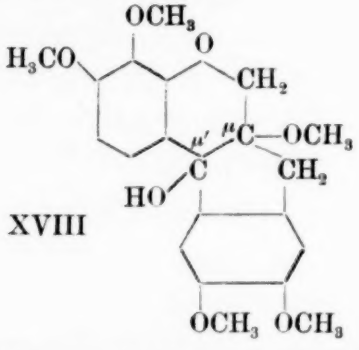
Wird das rote Chlorid des Dioxykörpers mit einer Lösung von KOH in wasserfreiem Methyl- oder Äthylalkohol behandelt, so entstehen die Alkyläther der Formel XVII, von denen der Methyläther derbe, farblose Krystalle vom Schmp. 159° bildet, während der Äthyläther in farblosen Nädelchen vom Schmp. 158° krystallisiert. Das Gemisch beider Äther zeigt starke Schmelzpunktsdepression.

[1]) Enthält $^1/_2$ Mol. $H_2O$.

Daß sich in diesen Alkyläthern die Alkoxygruppe in $\mu'$- und nicht etwa in $\mu$-Stellung befindet, folgt eindeutig daraus, daß mit Säuren die gleichen Carbeniumsalze entstehen, die sich auch direkt aus dem Dioxykörper darstellen lassen; so gehen der Methyl- und der Äthyläther mit Überchlorsäure in das oben erwähnte Perchlorat $[C_{20}H_{21}O_6]ClO_4$ über.

Chromsäure oxydiert die beiden Alkyläther zum Tetramethylhämatoxylon.

Das zweite, in $\mu$-Stellung befindliche Hydroxyl, welches die gleiche Lage wie das alkoholische Hydroxyl im Hämatoxylin hat, kommt bei der direkten Alkylierung des Dioxykörpers zur Geltung. Behandelt man die alkoholische, mit KOH versetzte Lösung des Dioxykörpers auf dem Wasserbad mit Jodmethyl, so bildet sich ein bei 144—147° schmelzender, in farblosen, dünnen, quadratischen Blättchen krystallisierender Methyläther, der isomer mit dem Methyläther vom Schmp. 159° ist und die Formel XVIII besitzt.




XVIII

Dieser Methyläther muß die neu eingeführte Methylgruppe in $\mu$-Stellung enthalten, da mit Säuren Carbeniumsalze entstehen, die dieses Methoxyl noch enthalten. Analysiert wurden die folgenden:

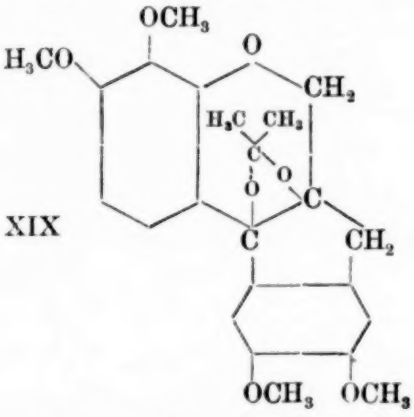
| | |
|---|---|
| $[C_{21}H_{23}O_6]Cl,\ 2H_2O$ | tiefrote Nadeln |
| $[C_{21}H_{23}O_6]Br,\ H_2O$ | mit grünem Oberflächenglanz |
| $[C_{21}H_{23}O_6]ClO_4$ . . . . | violette Nadeln |

Primär bilden sich bei dem Umsatz des $\mu$-Methyläthers mit Halogenwasserstoffsäuren saure Salze mit wechselndem Gehalt an HX, die aber beim Erwärmen leicht den überschüssigen Halogenwasserstoff abgeben. Werden die Carbeniumsalze vorsichtig mit wäßrigem Ammoniak behandelt, so wird der freie $\mu$-Methyläther zurückgebildet.

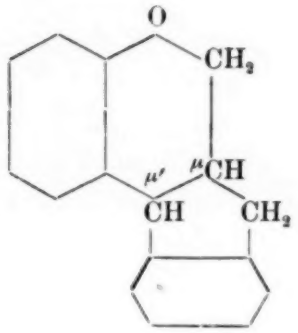
Dieser Methyläther vom Schmp. 144—147° ist strukturidentisch mit dem seinerzeit von Engels, Perkin und Robinson[1]) erhaltenen Methylierungsprodukt des Hämateins, dem sogenannten Pentamethyl-dihydrohämateinol. Letzteres muß aber optisch aktiv sein.

Ein weiterer Beweis für das Vorhandensein zweier Hydroxyle in unserem Reduktionsprodukt bildet sein Verhalten gegen chlorwasserstoffhaltiges Aceton. Unter Abspaltung eines Moleküls Wasser zwischen 1 Molekül Dioxykörper und 1 Molekül Aceton entsteht ein in langen, farblosen Nadeln krystallisierendes, bei 137° schmelzendes Kondensationsprodukt von der Formel $C_{23}H_{26}O_7$, dem die Formel XIX zukommen muß.

XIX



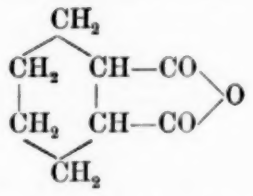
XX



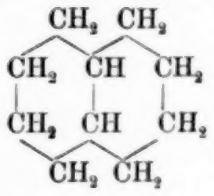
Dieses Aceton-Kondensationsprodukt erlaubt uns nun, Aussagen über die Konfiguration des Dioxykörpers zu machen.

Wie aus der Formel XX des Chromindans, des Grundkörpers der Verbindungen der Brasilin- und Hämatoxylinreihe, hervorgeht, muß diese Verbindung in einer cis- und einer trans-Form auftreten, indem die Verkoppelung des Indanringes mit dem Chromanring in cis- und in trans-Stellung erfolgen kann. Die Konfigurationsverhältnisse liegen hier ganz ähnlich wie beim Hexahydrophthalsäureanhydrid XXI und beim Dekalin XXII, von denen wir je eine cis- und trans-Form kennen.

XXI



XXII



[1]) J. chem. Soc., London **93**, 1143 (1908).

Für die zahlreichen Oxy- und Methoxyderivate des Chromindans, also auch für Brasilin und Hämatoxylin, gelten die gleichen Betrachtungen; auch hier sollten stets eine cis- und eine trans-Form auftreten, die noch dazu — wie auch der Grundkörper selbst — aktivierbar sein müßten.

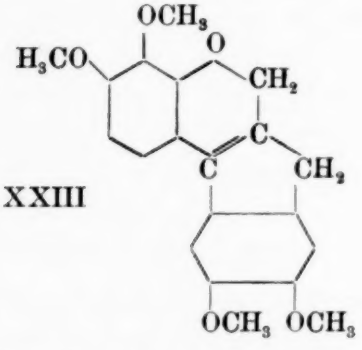
Solche Isomerieerscheinungen sind bisher in der Chromindanreihe ganz unbekannt. Ein von uns aufgefundenes cis-trans-isomeres Paar, das wahrscheinlich dieser Reihe angehört, wird weiter unten beschrieben.

Unser Dioxykörper muß nun unbedingt zur cis-Reihe gehören; das zeigt uns die Existenz des Acetonkondensationsproduktes, dessen Entstehung, wie man am Modell sieht, nur unter dieser Voraussetzung verständlich ist.

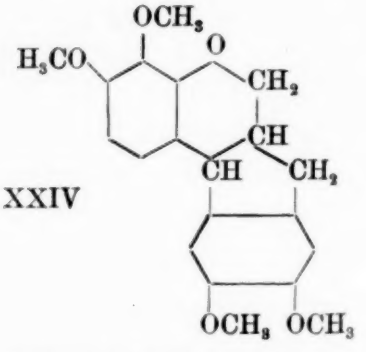
Ob die beiden Naturprodukte Brasilin und Hämatoxylin zur cis- oder zur trans-Reihe gehören, wissen wir noch nicht.

Besonders eingehend haben wir die Reduktion des Dioxykörpers studiert, in der Hoffnung, nach dem einen oder anderen Verfahren das $\mu'$-Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzen und so synthetisch zum Tetramethyl-hämatoxylin gelangen zu können. Dieses Ziel wurde aber nicht erreicht. Falls sich überhaupt einheitliche Reduktionsprodukte isolieren ließen, lag entweder das Tetramethyl-anhydro-hämatoxylin XXIII oder aber das Tetramethyl-desoxy-hämatoxylin XXIV vor, entweder wurden also die beiden Hydroxylgruppen einfach entfernt oder aber sie wurden beide durch Wasserstoff ersetzt.

XXIII




XXIV




Der Anhydrokörper vom Schmp. 172° wurde bei der Reduktion des Dioxykörpers mit Natriumhyposulfit oder mit Zinkstaub, der Desoxykörper vom Schmp. 151° bei der Reduktion mit aktiviertem Wasserstoff erhalten.

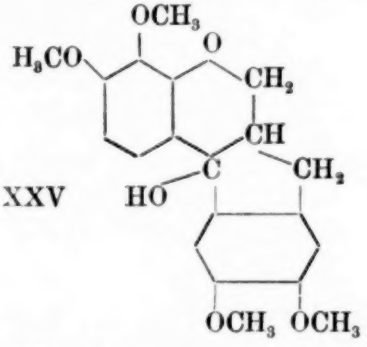
Das gleiche Ergebnis wurde bei der Reduktion des $\mu$-Methyläthers des Dioxykörpers erzielt. Es macht also für den Ablauf der Reduktion keinen Unterschied, ob die $\mu$-ständige Hydroxylgruppe methyliert ist oder nicht.

### 3. Tetramethyl-iso-hämatoxylin, $C_{20}H_{22}O_6$

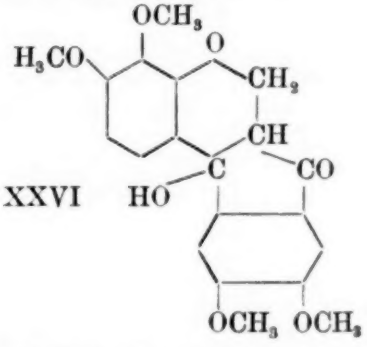
Dieses mit dem Tetramethyl-hämatoxylin isomere Reduktionsprodukt des Dioxykörpers entsteht leider in so geringer Ausbeute, daß eine eingehende Untersuchung bisher nicht möglich war[1]). Es krystallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 196°, die sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe lösen. Dementsprechend ließ sich auch ein tiefrotes Perchlorat der Verbindung isolieren.

Nehmen wir an, daß bei der Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylons zum Tetramethyl-iso-hämatoxylin ganz normal die Kohlenstoffatome $\mu$ und $\mu'$ miteinander verknüpft werden, wie es ja für die Bildung des Dioxykörpers bewiesen ist, so kommen wir für den Isokörper ungezwungen zur Formel XXV welche uns gut erklärt, warum diese Verbindung im Gegensatz zum isomeren Tetramethyl-hämatoxylin ausgesprochene Halochromie zeigt. Auch steht mit dieser Formulierung in bester Übereinstimmung, daß bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff eine Hydroxylgruppe gefunden wird.

XXV




XXVI




Als wir nun zum definitiven Beweis der gewählten Formulierung versuchten, den Oxykörper mit Chromsäure oxydativ abzubauen, erhielten wir statt des erwarteten Tetramethyl-hämatoxylons einen mit dieser Verbindung isomeren Körper

[1]) Vgl. hierzu auch P. Pfeiffer u. Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1931 (1928).

vom Schmp. 172°, den wir vorläufig als Tetramethyl-oxo-isohämatoxylin bezeichnen wollen. Er unterscheidet sich von dem Tetramethyl-hämatoxylon ganz besonders dadurch, daß er ausgesprochene, blutrote Halochromie zeigt, während sich der letztere Körper in konz. Schwefelsäure nur mit orangegelber Farbe löst.

Wir nehmen für das Oxydationsprodukt die provisorische Formel XXVI an.

Die Tatsache, daß bei der Oxydation unseres Isokörpers nicht wie beim Tetramethyl-hämatoxylin eine Ringöffnung zwischen den Kohlenstoffatomen $\mu$ und $\mu'$ eintritt, beruht vielleicht darauf, daß sich aus der ersteren Verbindung mit Chromsäure zunächst ein Carbeniumsalz bildet, das besonders stabil gebaut ist. Immerhin bedarf die Frage nach der Konstitution des Isokörpers und seines Oxydationsproduktes noch einer weiteren Klärung.

Als wir nun versuchten, aus dem Isokörper mit Phosphorpentoxyd Wasser abzuspalten, um so zum Tetramethyl-anhydrohämatoxylin zu gelangen — beim positiven Ausfall des Versuchs wäre die Konstitutionsfrage erledigt gewesen — erhielten wir ein ganz unerwartetes Resultat. Statt der erhofften Wasserabspaltung fand, wohl über ein Carbeniumsalz, eine Isomerisierung statt; es entstanden farblose Nadeln vom Schmp. 163°, welche die gleiche Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial besaßen.

Die neue Verbindung zeigt ebenso wie der Isokörper vom Schmelzp. 196° blutrote Halochromie, auch wird sie durch Chromsäure zum gleichen Oxyketon oxydiert; sie steht dem Isokörper also chemisch so nahe, daß es sich hier nur um einen Fall von cis-trans-Isomerie handeln kann. Wir wollen die höher schmelzende Form als die $\alpha$-, die niedriger schmelzende als die $\beta$-Form bezeichnen. Welche der beiden die cis- und welche die trans-Konfiguration besitzt, können wir noch nicht sagen.

Ein bemerkenswerter Unterschied im chemischen Verhalten der beiden isomeren Formen besteht darin, daß sich die $\beta$-Form glatt mit Essigsäureanhydrid acetylieren läßt (Schmelzpunkt des Acetylderivats 144°), während sich die $\alpha$-Form als indifferent gegen dieses Reagens erwies. Dieses

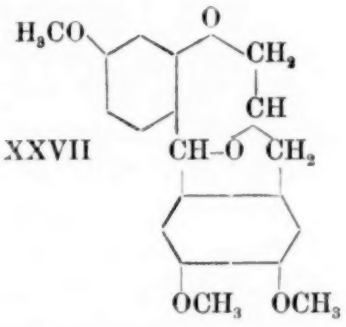
unterschiedliche Verhalten der $\alpha$- und $\beta$-Form des Isokörpers ist wohl auf sterische Ursachen zurückzuführen.

### 4. Tetramethyl-allo-hämatoxylin, $C_{20}H_{22}O_6$

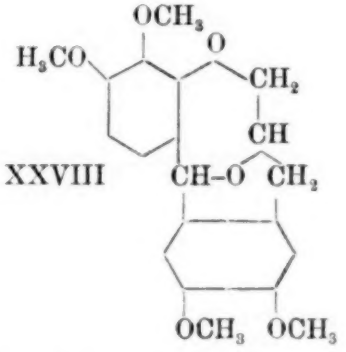
Wie schon oben erwähnt, entsteht diese mit dem tetramethylierten Hämatoxylin isomere Verbindung vom Schmp. 150° bei der Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylons mit Natriumamalgam.

Eine Reduktion mit Natriumamalgam haben wir seinerzeit auch beim Trimethyl-brasilin ausgeführt[1]). Wir konnten auf Grund systematischer Abbauversuche zeigen, daß das von uns erhaltene Trimethyl-allo-brasilin $C_{19}H_{20}O_5$ ein Oxydokörper der Konstitution XXVII ist, so daß es nahe liegt, dem Tetramethyl-allo-hämatoxylin die entsprechende Formel XXVIII zu geben.

XXVII




XXVIII




Mit dieser Formulierung steht in bester Übereinstimmung, daß der allo-Körper mit konz. Schwefelsäure eine blutrote Halochromie gibt, daß sich in ihm weder mit Hydroxylamin, noch mit Semicarbazid eine Ketogruppe nachweisen läßt und daß die Zerewitinoff-Probe negativ ausfällt.

In der Brasilinreihe ließen sich die sauerstoffhaltigen Ringe des Allokörpers auf reduktivem Wege öffnen. Eine entsprechende Reaktion gelang in der Hämatoxylinreihe nicht.

Ebenso wie das Tetramethyl-iso-hämatoxylin tritt auch die isomere allo-Verbindung in isomeren Formen auf. Wird der allo-Körper vom Schmp. 150° mit Phosphorpentoxyd erwärmt, so isomerisiert er sich zu einer Verbindung vom

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1928 (1928); J. prakt. Chem. [2] **140**, 9 (1934).

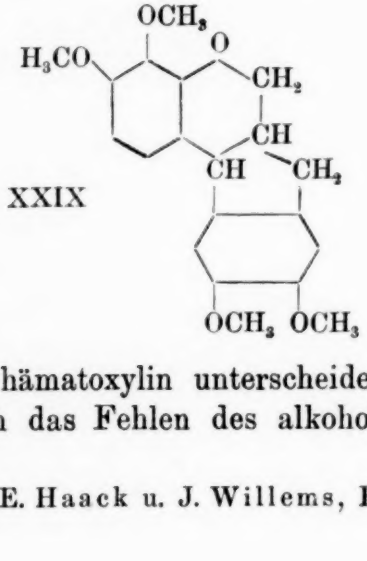
Schmp. 166° (aus Anisol umkrystallisiert). Die beiden isomeren Verbindungen, von denen wir die höher schmelzende als die $\alpha$-, die niedriger schmelzende als die $\beta$-Form bezeichnen wollen, stehen sich im chemischen Verhalten so außerordentlich nahe, daß sie strukturidentisch sein müssen.

Der einzige charakteristische Unterschied der $\alpha$- und $\beta$-Form besteht darin, daß die $\alpha$-Form im Gegensatz zur $\beta$-Form eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von Molekülverbindungen hat. Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Pyridin, Benzol usw. werden addiert. Der Alkoholverbindung, die in feinen, farblosen Nädelchen krystallisiert, die sich bei 125—132° unter Aufschäumen zersetzen, kommt die Formel $2C_{20}H_{22}O_6, C_2H_5OH$ zu. Beim Erhitzen hinterbleibt der reine allo-Körper $C_{20}H_{22}O_6$.

### 5. Tetramethyl-desoxy-hämatoxylin 3,4,9,10-Tetramethoxy-chromindan, $C_{20}H_{22}O_5$

Die Verbindung $C_{20}H_{22}O_5$ wurde in geringer Ausbeute bei der Reduktion des Diketons mit amalgamiertem Zink und Salzsäure erhalten. Sie krystallisiert in farblosen Blättchen bzw. flachen Nadeln vom Schmp. 147—148,5°, die sich in konz. Schwefelsäure hellgelb lösen. Nach Aussehen, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt ist die Verbindung identisch mit dem Tetramethyl-desoxy-hämatoxylin vom Schmp. 148—148,5° (XXIX), dessen Synthese schon früher beschrieben wurde[1].

XXIX




Vom Tetramethyl-hämatoxylin unterscheidet sich diese Verbindung nur durch das Fehlen des alkoholischen Hydroxyls.

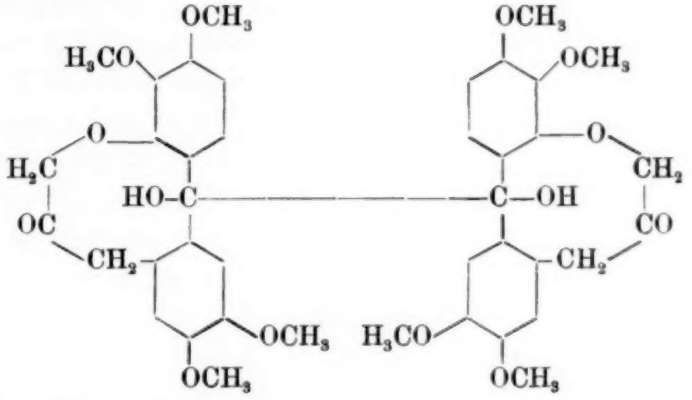
[1] P. Pfeiffer, E. Haack u. J. Willems, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 294 (1928).

### 6. Pinakonkörper, $C_{40}H_{42}O_{14}$

Dieses Reduktionsprodukt (Darstellung vgl. S. 201 u. 202) bildet kleine, farblose Blättchen, die sich bei 287° unter vorhergehender Bräunung zersetzen. Es ist alkaliunlöslich und gibt mit konz. Schwefelsäure primär eine tannengrüne Halochromie; doch schlägt die Farbe bald in ein schmutziges Braun-rot um.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung beweisen für diese Verbindung die Formel $C_{40}H_{42}O_{14}$. Da sie ausgesprochene Halochromie zeigt, sich leicht in ein Diacetylderivat vom Schmp. 291° überführen läßt[1]), da ferner mit Chromsäure das Diketon Tetramethyl-hämatoxylon zurückgebildet wird, so wird man die Formel XXX als besten Ausdruck für ihre Konstitution betrachten.

XXX



### b) Reduktionsprodukte des Trimethylbrasilons

Über einige Reduktionsprodukte des Trimethylbrasilons ist bereits früher eingehend berichtet worden[2]). Die folgenden Ausführungen bilden eine wesentliche Ergänzung des bisher Mitgeteilten.

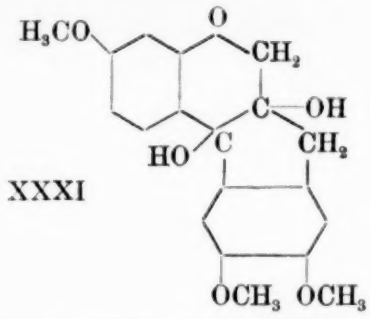
Im Jahre 1928 haben Perkin, Ray und Robinson[3]) den Dioxykörper XXXI beschrieben, also ein Monooxy-trimethylbrasilin. Sie erhielten die Verbindung durch Reduktion des Trimethylbrasilons (IV) mit Zinkstaub und Eisessig.

---

[1]) In der vorläufigen Mitteilung ist 283° angegeben.

[2]) P. Pfeiffer u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1923 (1928); J. prakt. Chem. [2] **137**, 227 (1933); **140**, 10 (1934).

[3]) J. chem. Soc., London **1928**, I, 1507.



XXXI

Wir haben den Versuch mit positivem Erfolg wiederholt, konnten aber trotz mancher Änderungen in den Versuchsbedingungen die Ausbeuten nicht über 16—17% d. Th. bringen (die englischen Forscher geben keine Ausbeuten an). Neben dem Perkinschen Dioxykörper erhielten wir den schon von P. Pfeiffer, R. Hilpert und P. Schneider[1]) beschriebenen „bimolekularen" Pinakonkörper $C_{38}H_{38}O_{12}$ vom Schmp. 285°, der sich in konz. Schwefelsäure primär mit gelber Farbe löst.

Der Versuch, Trimethyl-brasilin mit Bleitetracetat direkt zum Dioxykörper aufzuoxydieren, führte nicht zum Ziel. Die Oxydation ging weiter und es entstand Trimethyl-brasilon.

Der reine Dioxykörper bildet farblose Rhomboeder vom Schmp. 167—167,5° (Lit.-Ang. 165°); er löst sich in konz. Schwefelsäure zunächst mit roter Farbe; doch schlägt die Farbe bald nach Gelb mit grüner Fluorescenz um, indem Pyryliumsalzbildung erfolgt.

Im Gegensatz zum Dioxykörper der Hämatoxylinreihe ließ sich das Trimethyl-oxy-brasilin nicht mit Aceton kondensieren; mit Cyclohexanon trat ebenfalls keine Reaktion ein.

Wie schon die englischen Forscher gefunden haben, geht der Dioxykörper mit Mineralsäuren leicht in charakteristische rote Salze über. Da bisher keine Analysen dieser Salze vorliegen, haben wir sie etwas näher untersucht. Sie zeichnen sich durch hervorragendes Krystallisationsvermögen aus und entsprechen der Formel $[C_{19}H_{19}O_5]X$. Durch wäßriges Ammoniak werden sie wieder in den farblosen Dioxykörper übergeführt. Die folgenden Salze wurden analysiert:

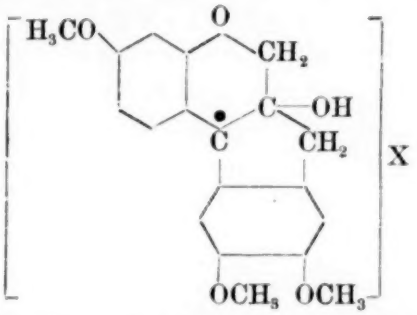
$[C_{19}H_{19}O_5]Cl, 2H_2O$ $[C_{19}H_{19}O_5]ClO_4$

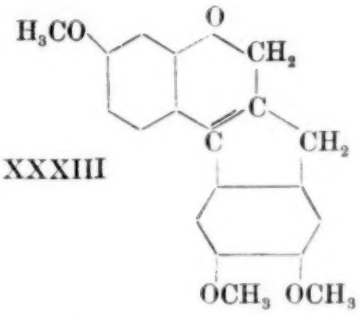
$[C_{19}H_{19}O_5]Br, {}^1/_2H_2O$ $[C_{19}H_{19}O_5]SO_4H$

[1]) J. prakt. Chem. [2] **137**, 228 (1933).

Ihrer Konstitution nach sind diese roten Salze als Carbeniumsalze der Formel XXXII aufzufassen.

XXXII





XXXIII

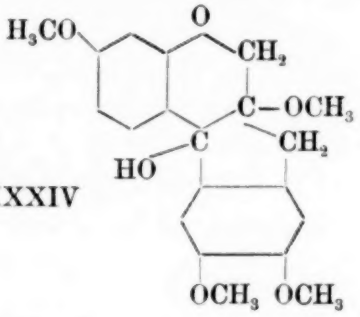
Alle Versuche den Dioxykörper zum Trimethylbrasilin zu reduzieren, scheiterten (vgl. auch die Angaben der englischen Forscher). Falls überhaupt Reduktion eintrat, entstand das Trimethyl-anhydro-brasilin der Formel XXXIII, indem einfach die beiden Hydroxylgruppen durch das Reduktionsmittel herausgeholt wurden.

Wir hofften nun dadurch unser Ziel — Synthese eines Brasilin-methyläthers — zu erreichen, daß wir das $\mu$-ständige Hydroxyl methylierten und dann den $\mu$-Methyläther der Reduktion unterwarfen.

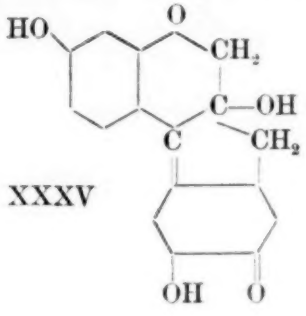
Der $\mu$-Methyläther entsteht leicht beim Behandeln des Dioxykörpers mit Jodmethyl und konz. Alkali. Er bildet eine glasartige, bei 54—60° erweichende Masse, die sich nicht krystallisieren ließ; doch stimmen die Analysen, vor allem auch der Methoxylwert, gut auf die Formel $C_{20}H_{22}O_6 = C_{16}H_{10}O_2(OCH_3)_4$.

Dem Methylierungsprodukt kommt die Formel XXXIV zu, es ist also strukturidentisch mit einer Verbindung, die vor längerer Zeit Perkin[1]) durch Methylieren des natürlichen

XXXIV



XXXV



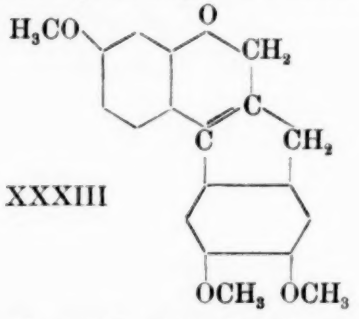
[1]) J. chem. Soc., London **1908**, 1138.

Trimethyl-brasileins XXXV erhalten hat. Auch die Perkinsche Verbindung konnte nicht krystallin erhalten werden; als Erweichungspunkt wird — in Übereinstimmung mit unserem Befund — 55—60° angegeben. Trotzdem sind aber die beiden Verbindungen nicht identisch, da das Perkinsche Ausgangsmaterial Brasilein optisch aktiv ist, sein Methylierungsprodukt also ebenfalls aktiv sein muß, während unsere Verbindung, die sich vom inaktiven Trimethyl-brasilon ableitet, natürlich inaktiv ist.

Mit Säuren geht unser Methyläther, entsprechend dem Verhalten des zugrunde liegenden Dioxykörpers, in rot gefärbte Salze über, von denen wir die folgenden isoliert haben:

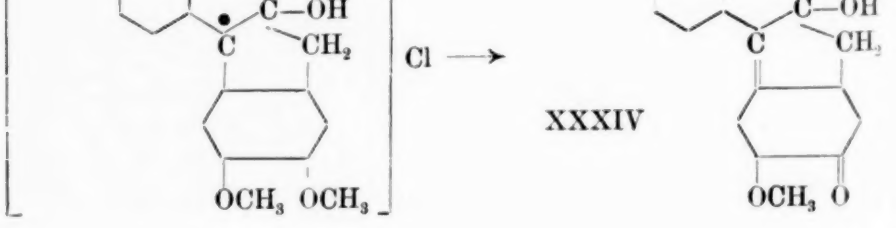
$[C_{20}H_{21}O_5]Cl, 3\,H_2O \quad [C_{20}H_{21}O_5]Br, 2\,H_2O \quad [C_{20}H_{21}O_5]ClO_4$.

Wir versuchten nun unseren Methyläther im gewünschten Sinn zu reduzieren, aber ohne Erfolg. Indem gleichzeitig das $\mu'$-Hydroxyl und das $\mu$-Methoxyl entfernt wurden, kamen wir zu dem Äthylenkörper XXXIII.




XXXIII

Ein weiterer Versuch, die Synthese eines methylierten Brasilins zu erreichen, bestand darin, daß wir, in Analogie zu dem Übergang von p-Methoxy-triphenyl-chlormethan in Fuchson, versuchten, aus dem Chlorid des Dioxykörpers durch Erhitzen Chlormethyl abzuspalten. Es sollte so der chinoide Körper XXXIV entstehen, der sich zu einem Dimethyläther




XXXIV

des Brasilins reduzieren lassen müßte. Die Reaktion verlief im wesentlichen im gewünschten Sinn; alle Reinigungsversuche des schwarzen Erhitzungsproduktes waren aber vergeblich.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

## Versuchsteil

### A. Reduktionsversuche

#### 1. Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylons mit Magnesium und Eisessig[1])

Man löst 15 g Tetramethyl-hämatoxylon unter Erwärmen in einem Gemisch von 300 ccm Eisessig und 300 ccm Benzol und gibt nach dem Abkühlen auf 30° in kleinen Portionen unter kräftigem Rühren 15 g Magnesiumspäne hinzu. Gegen Ende des Versuchs (Dauer etwa 8 Stunden) wird mit etwas Wasser verdünnt, da sonst das Reaktionsgemisch durch das ausgeschiedene Magnesiumacetat zu einem dicken Brei erstarrt. Sobald alles Magnesium in Lösung gegangen ist, wird mit der 3-fachen Menge Wasser verdünnt und der im Laufe von 12 Stunden abgeschiedene, zum Teil krystalline Niederschlag abgetrennt (Rohprodukt I). Aus der im Filtrat befindlichen Benzolschicht hinterbleibt nach dem Eindampfen ein dunkel gefärbtes Öl, das mehrmals mit wenig abs. Äther ausgezogen wird. Es bleibt so ein in Äther unlösliches, weißes amorphes Produkt zurück (Rohprodukt II). Die vereinigten ätherischen Auszüge ergeben nach dem Verdampfen des Lösungsmittels einen dunkel gefärbten, öligen Rückstand, dessen benzolische Lösung mehrmals mit Natronlauge ausgezogen wird. Man wäscht dann die benzolische Schicht mit wäßriger Soda und mit Wasser, trocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Es hinterbleibt eine geringe Menge eines dunkelbraunen Öls, das langsam erstarrt (Rohprodukt III). Die alkalischen Auszüge werden mit verd. Salzsäure angesäuert und ergeben so noch eine kleine Menge eines farblosen Niederschlags der mit dem Rohprodukt I vereinigt wird.

---

[1]) Vgl. auch P. Pfeiffer u. Mitarbeiter: Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1931 (1928).

Das Rohprodukt I wird aus wenig heißem abs. Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so große, farblose Nadeln vom Schmp. 188°, die sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe und rein blauem Ablauf lösen. Es liegt hier Tetramethyl-hämatoxylonol $C_{20}H_{22}O_7$ vor. Ausbeute etwa 10 g.

Aus dem Rohprodukt II erhält man beim Umkrystallisieren aus viel heißem Eisessig farblose Blättchen, die bei 287° u. Zers. schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure mit tannengrüner Farbe lösen, die schnell in ein schmutziges Gelb übergeht. Wir haben hier den Pinakonkörper $(C_{20}H_{21}O_7)_2 = C_{40}H_{42}O_{14}$ vor uns. Ausbeute an analysenreiner Substanz etwa 3 g.

Krystallisiert man das Rohprodukt III mehrfach aus wenig wasserfreiem Methylalkohol um, so werden farblose, miteinander verfilzte Nadeln erhalten, die bei 196° schmelzen[1]). Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe. Es handelt sich hier um das $\alpha$-Tetramethyl-iso-hämatoxylin $C_{20}H_{22}O_6$. Die Ausbeute an diesem Produkt betrug nur 1,5 bis 2% des Ausgangsmaterials. Trotz mannigfacher Abänderungen der Reduktionsbedingungen ließ sie sich nicht steigern.

### 2. Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylons mit Natriumamalgam und Eisessig

Man löst 6 g Tetramethyl-hämatoxylon unter Erwärmen in 200 ccm Eisessig und 200 ccm Alkohol, kühlt auf etwa 60° ab und gibt unter kräftigem Rühren in kleinen Portionen 300 g 3%-iges Natriumamalgam hinzu. Während der ganzen Versuchsdauer (etwa 7 Stunden) hält man die Temperatur auf etwa 60°. Nach beendeter Reaktion gießt man die Lösung vom Quecksilber ab, engt sie auf etwa ein Drittel ihres Volumens ein und neutralisiert die noch heiße Flüssigkeit vorsichtig mit einer konz. wäßrigen Sodalösung. Es scheidet sich ein gelb-braun gefärbtes Öl ab, das beim Abkühlen erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig abs. Alkohol bildet das Reduktionsprodukt farblose, große Krystalle vom Schmp. 150°, die sich in konz. Schwefelsäure blutrot mit gleicher Ablauffarbe lösen. Es liegt hier das Tetramethyl-allo-hämatoxylin $C_{20}H_{22}O_6$ vor, insbesondere diejenige Modi-

[1]) In der vorläufigen Mitteilung ist 188—192° angegeben.

fikation, die wir als $\beta$-Form bezeichnet haben (vgl. den theoretischen Teil). Ausbeute 2,8 g.

Aus der vom rohen allo-Körper abfiltrierten Flüssigkeit scheidet sich bei längerem Stehen ein hell gefärbter Niederschlag aus, der im wesentlichen aus dem Tetramethyl-hämatoxylonol $C_{20}H_{22}O_7$ (blau-violette Halochromie) besteht.

### 3. Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylons mit Zinkamalgam und Salzsäure

Man löst 3,7 g Tetramethyl-hämatoxylon in 30 ccm Eisessig und kocht die Lösung 5 Stunden lang am Rückfluß mit 6 g amalgamiertem Zink und 30 ccm 12,5%-ige wäßriger Salzsäure. Nach jeder Stunde gibt man 2 ccm 37%-iger Salzsäure hinzu. Nach dem Erkalten filtriert man das Reaktionsgemisch, versetzt das Filtrat mit dem 3-fachen Volumen Wasser und läßt über Nacht stehen. Es setzt sich ein brauner Niederschlag ab, der sich nicht krystallisieren läßt. Aus dem Filtrat dieses Niederschlags scheiden sich nach längerer Zeit, in etwa 3 Wochen, braune Kryställchen aus, die bei etwa 143—145° schmelzen. Krystallisiert man sie mehrfach aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle um, so erhält man fast farblose Tafeln vom Schmp. 149—150°, die sich in konz. Schwefelsäure hellgelb mit farblosem Ablauf lösen; bei längerem Stehen wird die Farbe der Lösung orange. Es liegt hier nach Analyse, Schmelzpunkt und Halochromie Tetrametyl-desoxy-hämatoxylin $C_{20}H_{22}O_5$ vor, dessen Schmelzpunkt bei 151° liegt. Der Mischschmelzpunkt mit dem von P. Pfeiffer und Mitarbeitern[1]) schon früher synthetisierten Desoxykörper ergab keine Depression. Die Ausbeute betrug nur etwa 5% d. Th.

4,965 mg Subst.: 12,785 mg $CO_2$, 2,840 mg $H_2O$.

$C_{20}H_{22}O_5$ Ber. C 70,13 H 6,48 Gef. C 70,20 H 6,40

Wie zu erwarten war, ließ sich das Reduktionsprodukt nicht acetylieren.

### 4. Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylons mit Zinkstaub und Eisessig

Man schlämmt 3 g feingepulvertes Tetramethyl-hämatoxylon in 300 ccm Alkohol und 15 ccm Eisessig auf, gibt einen großen

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 842 (1928).

Überschuß an Zinkstaub hinzu und schüttelt das Reaktionsgemisch etwa 65—70 Stunden bei Zimmertemperatur gut durch. Dann filtriert man, verdünnt das Filtrat mit der 2—3-fachen Menge Wasser und engt es bei 40° i. V. stark ein. Es fällt ein schwach gelblich gefärbter Niederschlag aus, der abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen wird. Ausbeute an Rohprodukt 1,6 g. Zieht man nun das Rohprodukt einige Male mit wenig heißem Alkohol aus, so bleibt ein Teil ungelöst (Fraktion I). Aus dem alkoholischen Filtrat scheiden sich beim Abkühlen farblose Krystalle aus (Fraktion II). Die Mutterlauge von Fraktion II enthält neben einer weiteren Menge gleicher Art stets noch in sehr geringer Menge farblose Nädelchen einer Fraktion III. Das Mengenverhältnis der drei Fraktionen ist sehr wechselnd. Nimmt man bei der Reduktion mehr Eisessig, so steigt die Ausbeute an Fraktion I.

Die Fraktion I wird in wenig heißem Pyridin gelöst und die Lösung mit Alkohol bis zur schwachen Trübung versetzt. Nach längerem Stehen scheiden sich dann farblose, große Krystalle aus, die bei 285—287° unter vorausgehender Braunfärbung u. Zers. schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure primär mit tannengrüner Farbe lösen. Es liegt der Pinakonkörper $(C_{20}H_{21}O_7)_2 = C_{40}H_{42}O_{14}$ vor, der auch bei der Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylons mit Magnesium und Eisessig erhalten wird. Beide Reduktionsprodukte sind nach ihren gesamten Eigenschaften identisch. Der Mischschmelzpunkt ergab keine Depression.

Die Fraktion III bildet nach 2-maligem Umkrystallisieren aus wenig heißem Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 188°, die sich in konz. Schwefelsäure rot-violett mit blauem Ablauf lösen. Hier haben wir es mit dem auch auf andere Weise entstehenden Tetramethyl-hämatoxylonol $C_{20}H_{22}O_7$ zu tun.

Wird die Hauptfraktion II 2-mal aus abs. Alkohol krystallisiert, so erhält man farblose, rhomboedrische Krystalle, die bei 192° sintern und bei 194° scharf durchschmelzen. Sie lösen sich mit tiefroter Farbe in konz. Schwefelsäure und haben wie das Tetramethyl-hämatoxylonol die Zusammensetzung $C_{20}H_{22}O_7$. Wie im theoretischen Teil gezeigt worden ist,

hat diese Verbindung die Konstitution eines Tetramethyl-$\mu'$-oxy-hämatoxylins.

### 5. Reduktion des Trimethyl-brasilons

Man schlämmt 3 g Trimethyl-brasilon mit einem großen Überschuß an Zinkstaub in 330 ccm Alkohol auf, gibt 20 ccm Eisessig hinzu und schüttelt das Reaktionsgemisch 3—5 Tage lang ununterbrochen bei Zimmertemperatur auf der Schüttelmaschine. Dann filtriert man von ungelöstem Zink und Diketon ab, neutralisiert im Filtrat die Essigsäure zur Hälfte mit fester Soda, fügt 300 ccm Wasser hinzu und dampft i. V. bei etwa 40° im Verlauf von 8 Stunden weitgehend ein. Aus der so erhaltenen wäßrig-essigsauren Lösung fällt ein schmutzig-brauner Niederschlag aus, der abfiltriert wird (Fraktion I). Das nach dem Erkalten ammoniakalisch gemachte Filtrat ergibt erneut eine Fällung (Fraktion II).

Krystallisiert man die Fraktion I unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol um, so fällt zunächst etwas unverändertes Ausgangsmaterial aus; dann erhält man nach einigem Stehen lange, farblose Nadeln vom Schmelzp. 285°, die sich in konz. Schwefelsäure zunächst gelb lösen, doch dunkelt die Farbe bald nach. Nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Halochromie liegt das schon von Pfeiffer und Hilpert beschriebene $\beta$-Trimethyl-brasilopinakon der Formel $(C_{19}H_{19}O_6)_2 = C_{38}H_{38}O_{12}$ vor. Von diesem Reduktionsprodukt wird um so mehr erhalten, je größer die Konzentration des ursprünglichen Reaktionsgemisches an Essigsäure ist.

Die mit wäßrigem Ammoniak ausgefällte Fraktion II bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Rhomboeder, die bei 167—167,5° schmelzen. Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure zunächst mit roter Farbe, die aber bald unter Pyryliumsalzbildung nach Gelb umschlägt. Die gelbe Lösung zeigt schöne, grüne Fluorescenz. Nach der Analyse kommt diesem Reduktionsprodukt die Formel $C_{19}H_{20}O_6$ zu; es ist identisch mit der von Perkin, Ray und Robinson[1]) auf ähnlichem Wege dargestellten Verbindung, deren Schmelzpunkt sie zu 165° angeben.

[1]) J. chem. Soc., London **1928**, 1507, 1512.

## B. Beschreibung der einzelnen Reduktionsprodukte und ihrer Derivate

### a) *Tetramethyl-hämatoxylonol und seine Abwandlungen*

#### 1. Tetramethyl-hämatoxylonol, $C_{20}H_{22}O_7$

Die Darstellung dieser Verbindung vgl. auf S. 219 u. 222. Sie bildet farblose Krystalle vom Schmp. 188°, die sich in konz. Schwefelsäure mit rot-violetter Farbe und rein blauem Ablauf lösen.

Die Analyse vgl. P. Pfeiffer und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1930 (1928). Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff[1]) wurde mit 0,1735 g Substanz in 5,15 g Pyridin + 12,6 g Xylol durchgeführt. Es wurden 0,25% aktiver Wasserstoff erhalten; berechnet für 1 H 0,27%.

Es gelang nicht, den Onolkörper mit Zinkstaub und Eisessig weiter zu reduzieren. Beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches wurde unverändertes Onol zurückerhalten. Beim Behandeln des Onolkörpers mit amalgamiertem Zink, Eisessig und Salzsäure entstanden ölige Produkte, die allmählich erstarrten, sich aber nicht umkrystallisieren ließen.

#### 2. Oxim des Onols

Man schlämmt 3 Gewichtsteile (1,5 Mole) von fein gepulvertem salzsaurem Hydroxylamin und überschüssiges, wasserfreies Natriumacetat in Alkohol auf, erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbad, gibt 10 Teile (1 Mol.) Onol hinzu und kocht 3—4 Stunden am Rückfluß. Dann fällt man das gebildete Oxim mit Wasser aus und krystallisiert das Rohprodukt zweimal aus Amylalkohol um. Das reine Oxim bildet kleine, 6-seitige Prismen, die bei 206—208° unter Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure rot mit lila Ablauf.

Kocht man eine Lösung des Oxims in wenig Methylalkohol einige Minuten mit etwas verdünnter Salzsäure, verdünnt dann mit Wasser und läßt einige Zeit stehen, so fällt wieder reines Onol aus. Die Verseifung des Oxims erfolgt also sehr leicht.

4,882, 5,272 mg Subst.: 0,150 (23°, 761 mm), 0,162 (20°, 759 mm) ccm N.

$C_{20}H_{23}O_7N$ Ber. N 3,60 Gef. N 3,55, 3,58.

---

[1]) Verbessertes Verfahren von O. Schmitz-Dumont u. K. Hamann, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 71 (1933).

### 3. Acetylderivat

Man erhitzt 1 g Onol mit einem Überschuß an wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid 5 Stunden lang zum Sieden, dampft zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids die Reaktionsmasse mehrmals mit Alkohol auf dem Wasserbad zur Trockne ein, wäscht den Rückstand zur Entfernung des Natriumacetats mit Wasser und krystallisiert das Rohprodukt mehrfach aus Alkohol um. Feine, lange, völlig farbloseNadeln, die bei 145—146° schmelzen. Ausbeute an reinem Acetylderivat 0,8 g.

Die Analyse der Verbindung vgl. bei P. Pfeiffer und Mitarbeitern, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1931 (1928).

Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff wurde mit 0,2006 g Substanz in 3,7 g Pyridin + 12,6 g Xylol durchgeführt. Es wurden 0,07% aktiver Wasserstoff erhalten; berechnet für 1 H 0,24%. Das Acetylderivat enthält also keinen aktiven Wasserstoff.

Bei dem Versuch, das Acetylderivat zu oximieren, wurde unter Abspaltung des Acetylrestes das Oxim des Onols erhalten.

### 4. Methyläther des Onols.

Man löst 1 g Onol unter Zusatz von etwas Alkohol in 20 ccm 2n-Kalilauge, erwärmt und gibt zu der heißen Lösung auf einmal 5 ccm Dimethylsulfat. Nach Beendigung der stürmischen Reaktion fügt man noch etwa 7 ccm 2n-Kalilauge hinzu, läßt das Ganze einige Zeit stehen und saugt den krystallinen Niederschlag ab. Aus viel Methylalkohol umkrystallsiert: Farblose Nadeln vom Schmp. 170°, die sich in konz. Schwefelsäure intensiv rot mit blauem Ablauf lösen. Ausbeute an reinem Methyläther 0,6 g. Leicht löslich in Pyridin, gut löslich in heißem Benzol, Alkohol und Aceton; schwer löslich in Äther. Zur Analyse trocknen bei 110° im Vakuum über $P_2O_5$.

4,732 mg Subst.: 11,200 mg $CO_2$, 2,640 mg $H_2O$.

$C_{21}H_{24}O_7$ Ber. C 64,95 H 6,23 Gef. C 64,50 H 6,24

Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff wurde mit 0,2096 g Substanz in 7,3 g Pyridin + 10,5 g Xylol durchgeführt. Es wurden 0,01% aktiver

Wasserstoff erhalten; berechnet für 1 H 0,26 %. Die Substanz enthält also keinen aktiven Wasserstoff.

Löst man den Methyläther in kalter konz. Schwefelsäure und gießt die Lösung auf Eis, so entsteht ein krystalliner Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 186° schmilzt und seinen ganzen Eigenschaften nach freies Onol ist.

Der Versuch, den Methyläther mit salzsaurem Hydroxylamin und wasserfreiem Natriumacetat in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur zu oximieren, verlief negativ. Es wurde unveränderter Methyläther zurückgewonnen. Im Gegensatz dazu läßt sich das Onol selbst glatt oximieren (siehe oben!).

Zur Oxydation wird eine Lösung von 0,3 g des Methyläthers in 10 ccm Eisessig in der Kälte nach und nach mit einer wäßrigen Lösung der gleichen Gewichtsmenge Chromsäure versetzt. Dann wird nach 1-stündigem Stehen zum Reaktionsgemisch Wasser gegeben und der gebildete Niederschlag mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt des reinen Produkts 207—208,5°. Die Farbe der $H_2SO_4$-Lösung des Oxydationsproduktes ist in der Durchsicht hellgrün, in der Aufsicht weinrot. Ausbeute etwa 25 % d. Th.

33,65 mg Subst.: 77,25 mg $CO_2$, 16,01 mg $H_2O$.

$C_{21}H_{22}O_8$ Ber. C 62,66 H 5,52 Gef. C 62,61 H 5,32

Das Oxydationsprodukt ist also durch Ersatz von 2 H-Atomen durch 1 O-Atom entstanden. Nach einer Zerewitinoff-Bestimmung (0,2032 g Substanz in 6,6 g Pyridin + 7,9 g Xylol) enthält es keinen aktiven Wasserstoff. Gefunden 0,04 % aktiver Wasserstoff; berechnet für 1 H 0,25 %.

Die Verbindung wurde nicht weiter untersucht.

### 5. Oxydativer Abbau des Onols

Man kühlt eine Lösung von 0,5 g Onol in 2,5 ccm Eisessig auf 10° ab und versetzt sie tropfenweise mit einer Lösung von 0,37 g Chromsäure in 0,25 ccm Wasser und 1,5 ccm Eisessig, wobei die Temperatur höchstens auf 30° steigen darf. Während der Oxydation bildet sich ein Niederschlag, der sich gegen Ende der Reaktion wieder löst. Man läßt das Reaktionsgemisch 2 Tage stehen, filtriert den erneut

gebildeten Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus Eiswasser um. Man erhält so farblose Nadeln vom Schmp. 191,5—193°; sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit rosa Farbe; beim Erwärmen der $H_2SO_4$-Lösung wird die Farbe intensiver und geht in Bläulich-rot über. Dieses Oxydationsprodukt, dem die Formel $C_{20}H_{20}O_9$ zukommt, ist identisch mit dem sogenannten Dihydro-hämatoxylinsäure-lacton von Perkin[1]). Wir haben diese Verbindung nach dem Verfahren von Perkin dargestellt und genau mit unserem Oxydationsprodukt verglichen. Das Perkinsche Produkt schmolz bei 193,5° und gab mit unserer Verbindung keine Depression; es zeigte auch die gleichen Farbenerscheinungen mit konz. Schwefelsäure wie unsere Verbindung.

Analyse des Oxydationsproduktes

4,771 mg Subst.: 10,360 mg $CO_2$, 2,15 mg $H_2O$.

$C_{20}H_{20}O_9$ Ber. C 59,40 H 4,98 Gef. C 59,20 H 5,04

Zur weiteren Identifizierung unseres Oxydationsproduktes mit der Perkinschen Lactonsäure haben wir die beiden Verbindungen auf die übliche Weise mit Diazomethan in ihre Methylester übergeführt[2]). Die Reaktionen verliefen bei beiden Verbindungen ganz gleich. Beim Umkrystallisieren der Rohprodukte aus hochsiedendem Ligroin, dann aus Methylalkohol wurden in beiden Fällen in quantitativer Ausbeute farblose, verfilzte Nadeln erhalten, die bei 159—160° schmolzen. Eine Mischprobe gab keine Depression. Analysiert wurde der Methylester unseres Oxydationsproduktes.

4,581 mg Subst.: 10,085 mg $CO_2$, 2,210 mg $H_2O$.

$C_{21}H_{22}O_9$ Ber. C 60,28 H 5,30 Gef. C 60,04 H 5,40

### 6. Bromhaltiges Onol, $C_{20}H_{21}O_7Br$

Tetramethyl-brom-hämatoxylin. Man versetzt eine Lösung von 1 g Tetramethyl-hämatoxylin in 40 ccm Eisessig mit 0,8 g Brom und belichtet die Lösung 3—4 Stunden lang mit kurzwelligem Licht. Es scheidet sich ein orangeroter Niederschlag aus, der abfiltriert und mit etwas Eisessig aus-

[1]) J. chem. Soc., London 81, 244 (1902).

[2]) Es wurde zur Methylierung Diazomethan genommen, da es sich bei der Verbindung $C_{20}H_{20}O_9$ um eine Lactonsäure handelt und eine Verseifung der Lactongruppe vermieden werden sollte.

gewaschen wird. Dann gibt man zum Gesamtfiltrat bis zum Verschwinden der tiefroten Färbung Alkohol, fällt das bromierte Tetramethyl-hämatoxylin mit Wasser aus, filtriert es nach längerem Stehen ab und krystallisiert es zunächst aus hochsiedendem Ligroin, dann aus Alkohol um. Farblose Nadeln vom Schmp. 188°. Ausbeute 0,5 g. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zunächst orangegelb, wird aber allmählich orangerot.

4,757 mg Subst.: 9,505 mg $CO_2$, 2,090 mg $H_2O$. — 3,280 mg Subst.: 0,598 mg Br.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{20}H_{21}O_6Br$ | Ber. | C 54,91 | H 4,85 | Br 18,28 |
| | Gef. | „ 54,49 | „ 4,92 | „ 18,23 |

Tetramethyl-brom-hämatoxylon. Man gibt zu einer Lösung von 1 g bromiertem Tetramethyl-hämatoxylin tropfenweise eine Lösung von 0,5 g Chromsäure in wenig Wasser. Die Temperatur soll nicht über 30° steigen. Dann läßt man das Reaktionsgemisch noch 3—4 Stunden stehen, filtriert die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisiert sie aus Eisessig oder Alkohol um. Ausbeute etwa 60% d. Th. Aus der chromhaltigen Mutterlauge läßt sich mit Wasser noch etwas Oxydationsprodukt ausfällen. Die Substanz bildet farblose Krystalle, die je nach der Art des Erhitzens zwischen 165 bis 197° schmelzen[1]). Konz. Schwefelsäure löst mit rotoranger Farbe und gelbem Ablauf.

4,902 mg Subst.: 9,515 mg $CO_2$, 1,800 mg $H_2O$.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{20}H_{19}O_7Br$ | Ber. | C 53,20 | H 4,25 | Gef. | C 52,94 H 4,11 |

Tetramethyl-brom-hämatoxylonol. Man löst 1 g bromiertes Tetramethyl-hämatoxylon in 30 ccm Benzol und reduziert das Keton unter lebhaftem Turbinieren bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Gemisch von 0,65 g Magnesiumpulver und 10 ccm Eisessig, das man nach und nach zugibt. Sobald alles Magnesium gelöst ist, fügt man 200 ccm Benzol und 300 ccm Wasser hinzu, schüttelt im Scheidetrichter gut durch, hebt die Benzolschicht gut ab und wäscht sie mit reinem Wasser. Dann dampft man das Benzol i. V. auf dem Wasserbad ab und löst den öligen Rückstand in Aceton. Beim Verdunsten des Acetons scheidet sich das Reduktionsprodukt in krystalliner Form

[1]) Es findet beim Erhitzen wahrscheinlich Wasserabspaltung statt.

aus. Aus Eisessig umkrystallisiert: Farblose Krystalle vom Schmp. 188°. Ausbeute an reiner Verbindung 50% d. Th. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefrot gefärbt, die Ablauffarbe ist dunkelgrün.

Zur Analyse trocknen i. Hochv. über Phosphorpentoxyd bei 80—100°.

4,810 mg Subst.: 9,350 mg $CO_2$, 2,080 mg $H_2O$. — 4,048 mg Subst.: 0,724 mg Br.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{20}H_{21}O_7Br$ | Ber. | C 52,98 | H 4,67 | Br 17,64 |
| | Gef. | „ 53,01 | „ 4,84 | „ 17,88 |

b) *Tetramethyl-μ'-oxy-hämatoxylin (3,4,9,10-Tetramethoxy-μ,μ'-dioxy-chromindan) und seine Abwandlungen*

1. Tetramethyl-μ'-oxy-hämatoxylin

Diese Verbindung, deren Darstellung auf S. 222 angegeben ist, bildet nach dem Umkrystallisieren aus abs. Alkohol farblose, rhomboedrische Krystalle, die bei 192° sintern und bei 194° klar durchgeschmolzen sind. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist zunächst tiefrot; nach einigem Stehen, schneller beim Erwärmen, geht die Farbe in Hellgelb mit schwach grünlicher Fluorescenz über (Pyryliumsalzbildung). Konz. wäßrige Salzsäure löst mit dunkelroter, Ameisensäure mit carminroter Farbe, die recht beständig ist. Sehr beständig gegen Alkali; selbst bei 8-stündigem Kochen der konz. alkoholischen Lösung mit festem Kali wird der Oxykörper unverändert zurückgewonnen. Zur Analyse trocknen bei 80° i. V.

5,005 mg Subst.: 11,770 mg $CO_2$, 2,700 mg $H_2O$.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{20}H_{22}O_7$ | Ber. | C 64,14 | H 5,92 | Gef. C 64,14 | H 6,03 |

Oxydation. Man fügt zu einer Lösung von 0,5 g Oxykörper in 15 ccm Eisessig tropfenweise eine konz. wäßrige Lösung von 0,25 g Chromsäure. Nach 3-stündigem Stehen erwärmt man kurze Zeit auf dem Wasserbad und gibt nach dem Erkalten die 10-fache Menge Wasser hinzu. Es entsteht ein gelb gefärbter Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig farblose Nadeln bildet, die nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und der orangegelbem Lösungsfarbe

in konz. Schwefelsäure identisch mit den Krystallen des Tetramethyl-hämatoxylons vom Schmp. 192—196° sind.

Kondensation mit Aceton. Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g Oxykörper in 50 ccm wasserfreiem Aceton 1—2 Tropfen konz. Salzsäure und läßt langsam verdunsten. Es scheiden sich dann rötlich gefärbte Krystallkrusten ab, die auf Ton über Natronkalk getrocknet werden. 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert: Farblose, zu Rosetten vereinigte Nädelchen, die bei 157° schmelzen. Sie lösen sich mit tiefroter Farbe in konz. Schwefelsäure und sind halogenfrei.

5,289 mg Subst. (bei gewöhnl. Temp. i. V. getr.): 12,925 mg $CO_2$, 2,960 mg $H_2O$.

$C_{23}H_{26}O_7$ Ber. C 66,64 H 6,32 Gef. C 66,66 H 6,26

Versuche zur Acetylierung und Benzoylierung. Es gelang nicht, den Oxykörper mit Essigsäureanhydrid oder mit Thioessigsäure zu acetylieren. Es wurde die Ausgangsverbindung zurückerhalten. Die Reaktion mit Acetylchlorid in Pyridin führte ebenfalls nicht zum Ziel. Es trat Verharzung ein.

Mit Benzoylchlorid und mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid wurde ebenfalls kein Ergebnis erzielt.

## Reduktion zum Tetramethyl-anhydro-hämatoxylin (3,4,9,10-Tetramethoxy-chrominden)

Man löst 1 g des Oxykörpers in 20 ccm heißem Alkohol, gibt 2—3 Tropfen konz. Salzsäure hinzu und versetzt die Lösung nach und nach mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von 2 g Natriumhyposulfit. Dann erwärmt man die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit 2 Stunden auf dem Wasserbad und verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser. Nach längerem Stehen scheidet sich ein amorpher, hellbrauner Niederschlag aus, der nach dem Trocknen mehrfach aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert wird. Schwach bräunlich gefärbte grobe Nadeln, die sich bei 172—176° unter Dunkelfärbung zersetzen. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist orangerot mit etwas hellerem Ablauf. Die Verbindung ist nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure identisch mit dem Tetramethyl-anhydro-hämatoxylin von

Herzig und Pollak[1]), dessen Synthese später von P. Pfeiffer[2]) durchgeführt worden ist.

5,055 mg Subst.: 13,075 mg $CO_2$ und 2,720 mg $H_2O$.

$C_{20}H_{20}O_5$ Ber. C 70,58 H 5,93 Gef. C 70,54 H 6,02

Das gleiche Produkt bildet sich bei der Reduktion des Oxykörpers in Eisessiglösung mit Zinkstaub und Salzsäure. Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g Oxykörper in 20 ccm Eisessig einen großen Überschuß an Zinkstaub und versetzt das Reaktionsgemisch bei Wasserbadtemperatur tropfenweise mit 5 ccm konz. Salzsäure. Dann verdünnt man mit viel Wasser, neutralisiert mit Sodalösung und krystallisiert den Niederschlag aus wenig Alkohol um. Nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Halochromie ist dieses Reduktionsprodukt ebenfalls Tetramethyl-anhydro-hämatoxylin.

Die Reduktion des Oxykörpers mit Zinkstaub in Essigsäureanhydrid-Lösung bei Siedetemperatur ergab ebenfalls den Anhydrokörper. In geringer Ausbeute wurde dieser auch erhalten, als das Chlorid des Oxykörpers in Eisessiglösung mit Calciumhydrid reduziert wurde.

### Reduktion zum Tetramethyl-desoxy-hämatoxylin (3,4,9,10-Tetramethoxy-chromindan)

Eine Lösung von 1 g Oxykörper in 100 ccm Eisessig wird mit 0,2 g $Pd/BaSO_4$-Katalysator versetzt und dann mit Wasserstoff auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nachdem die Wasserstoffaufnahme beendet ist (Versuchsdauer etwa 2 Stunden; $H_2$-Aufnahme etwa 122 ccm) wird filtriert und das Filtrat mit wäßriger Soda neutralisiert. Nach längerem Stehen setzt sich dann ein schwach rötlich gefärbter Niederschlag ab, der aus wenig Alkohol umkrystallisiert wird. Fast farblose Blättchen, die bei 151° scharf durchschmelzen und sich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe und fast farblosem Ablauf lösen. Die Verbindung ist nach Aussehen, Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Lösungsfarbe identisch mit dem Tetramethyl-desoxy-hämatoxylin vom Schmp. 151°[3]).

---

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2166 (1905).

[2]) P. Pfeiffer, E. Haack u. J. Willems, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 294 (1928).

[3]) P. Pfeiffer, O. Angern, E. Haack u. J. Willems, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 839 (1928).

## 2. Salze des Tetramethyl-$\mu'$-oxy-hämatoxylins

### Chlorid

Man gibt zu einer Aufschlämmung von 0,1 g reinem Oxykörper in wenigen Tropfen Alkohol oder Aceton 2—3 Tropfen rauchender Salzsäure und erwärmt schwach, bis alles in Lösung gegangen ist. Aus der filtrierten, tiefroten Lösung scheiden sich i. V. bei gewöhnlicher Temperatur tiefrote Nadeln ab, die über Natronkalk getrocknet werden. Durch Wasser und durch 10%-iges wäßriges Ammoniak wird das Chlorid sofort entfärbt, indem der farblose Oxykörper vom Schmp. 194° zurückgebildet wird. Beim Erhitzen mit Eisessig bildet das Chlorid zunächst eine tiefrote Lösung, die sich nach einigem Stehen oder auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser entfärbt.

Das über Natronkalk getrocknete Salz enthält noch $^1/_2$ Molekül $H_2O$, das sich durch vorsichtiges Trocknen i. V. bei 45° entfernen läßt.

#### Hydrat

4,445 mg Subst.: 9,750 mg $CO_2$, 2,230 mg $H_2O$. — 13,750 mg Subst.: 4,800 mg AgCl.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $2\,[C_{20}H_{21}O_6]Cl, H_2O$ | Ber. | C 59,78 | H 5,52 | Cl 8,83 |
| | Gef. | „ 59,68 | „ 5,62 | „ 8,88 |

#### Wasserfreies Salz

4,901 mg Subst.: 10,960 mg $CO_2$, 2,350 mg $H_2O$. — 16,332 mg Subst.: 5,770 mg AgCl.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $[C_{20}H_{21}O_6]Cl$ | Ber. | C 61,13 | H 5,39 | Cl 9,03 |
| | Gef. | „ 60,99 | „ 5,36 | „ 8,74 |

### Bromid

Aus einer Aufschlämmung von 0,1 g Oxykörper in wenig Alkohol scheiden sich nach Zusatz von einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure (d = 1,38) allmählich tiefrote Nadeln aus, die längere Zeit auf Ton i. V. über Natronkalk getrocknet werden. Mit wäßrigem Ammoniak wird augenblicklich der freie, farblose Oxykörper zurückgebildet.

4,942 mg Subst.: 9,925 mg $CO_2$, 2,220 mg $H_2O$. — 5,040 mg Subst.: 2,180 mg AgBr.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $[C_{20}H_{21}O_6]Br$ | Ber. | C 55,05 | H 4,84 | Br 18,29 |
| | Gef. | „ 54,77 | „ 4,98 | „ 18,40 |

### Jodid

Die Darstellung des Jodids entspricht ganz der des Chlorids und Bromids der Reihe. Tiefrote Krystalle, die i. V. über Natronkalk getrocknet werden. Mit wäßrigem Ammoniak wird der freie Oxykörper zurückgebildet. Schon nach wenigen Tagen nehmen die Jodidkrystalle eine schwarzgrüne Färbung an, während sich das Chlorid und Bromid der Reihe wochenlang unverändert halten. Nachdem Verfärbung eingetreten ist, kann man mit wäßrigem Ammoniak den Oxykörper nicht mehr erhalten.

Analyse einer 2 Tage alten Probe

4,708 mg Subst.: 8,585 mg $CO_2$, 1,940 mg $H_2O$. — 10,300 mg Subst.: 4,930 mg AgJ.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $[C_{20}H_{21}O_6]J$ | Ber. | C 49,59 | H 4,37 | J 26,22 |
| | Gef. | „ 49,73 | „ 4,63 | „ 25,89 |

### Perchlorat

Darstellung analog der des Chlorids und Bromids der Reihe. Lange, rotviolette Nadeln, die im Exsikkator über Natronkalk getrocknet werden. Das Perchlorat ist das hydrolysenbeständigste Salz der Reihe. Es wird erst nach längerem Schütteln mit 10%-igem wäßrigem Ammoniak entfärbt und geht dann in den freien Oxykörper über.

11,423 mg Subst.: 3,568 mg AgCl.

| | | |
|---|---|---|
| $[C_{20}H_{21}O_6]ClO_4$ | Ber. 7,76 | Gef. Cl 7,72 |

### Sulfat (Carbeniumsalz)

Man schlämmt 0,1 g Oxykörper in so wenig Alkohol auf, daß in der Siedehitze eben alles in Lösung geht und gibt zu der noch heißen Lösung einige Tropfen konz. Schwefelsäure. Beim Abkühlen scheiden sich dann aus der tiefrot gefärbten Lösung die dunkelroten langen Nadeln des sauren Sulfats aus. Das Sulfat ist wesentlich hydrolysenbeständiger als die Halogenide der Reihe. Die Lösungsfarbe in Eisessig ist tiefrot und verschwindet erst bei starkem Erwärmen. Mit 10%-igem wäßrigem Ammoniak entsteht der freie Oxykörper. Zur Analyse trocknen bei 45° i. V. bis zur Gewichtskonstanz.

5,101 mg Subst.: 9,865 mg $CO_2$, 2,200 mg $H_2O$. — 9,300 mg Subst.: 4,745 mg $BaSO_4$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $[C_{20}H_{21}O_6]SO_4H$ | Ber. | C 52,87 | H 4,88 | S 7,06 |
| | Gef. | „ 52,84 | „ 4,83 | „ 7,01 |

Sulfat (Pyryliumsalz)

Man löst 0,1 g Oxykörper in wenig konz. Schwefelsäure und erwärmt gelinde. Sobald die zunächst dunkelrote Farbe der Flüssigkeit verschwunden ist und einer orangegelben Platz gemacht hat, gießt man auf Eis und filtriert den orangeroten Niederschlag nach einiger Zeit ab. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig heißem Eisessig bildet das Salz lange, ineinander verfilzte, orangerote Nädelchen, die sich im Gegensatz zum Carbeniumsulfat spielend leicht in Wasser lösen. Die sehr verdünnte wäßrige Lösung zeigt eine schwache, grüne Fluorescenz. Es liegt hier das zuerst von Engels, Perkin und Robinson[1]) aus Pentamethyl-dihydro-hämateinol erhaltene sogenannte Tetramethyl-iso-hämateinsulfat vor. Zur Analyse trocknen i. V. bei 86°.

4,901 mg Subst.: 9,865 mg $CO_2$, 2,060 mg $H_2O$. — 9,428 mg Subst.: 5,140 mg $BaSO_4$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $[C_{20}H_{19}O_5]SO_4H$ | Ber. | C 55,02 | H 4,62 | S 7,35 |
| | Gef. | „ 54,89 | „ 4,70 | „ 7,48 |

### 3. μ-Methyläther des Tetramethyl-μ′-oxyhämatoxylins (3,4,9,10,μ-Pentamethoxy-μ′-oxy-chromindan)

Man reibt 2 g Oxykörper mit einigen Tropfen Alkohol an, gibt 1 g Ätzkali hinzu und erwärmt auf dem Wasserbad. Nachdem Lösung eingetreten ist (nach 1—2 Stunden), setzt man zu dem hellgelb gefärbten Reaktionsgemisch, das beim Abkühlen völlig erstarrt, in der Kälte 2 g Jodmethyl, worauf die Reaktion unter Wärmeentwicklung einsetzt. Dann erwärmt man mehrere Stunden am Rückfluß auf dem Wasserbad, läßt erkalten und verdünnt mit Eiswasser. Es scheidet sich so ein öliger Niederschlag aus, der nach längerem Stehen fest wird. Man saugt das Reaktionsprodukt schnell ab, trocknet es im Vakuumexsikkator, löst es in wenig heißem Alkohol und verdünnt die Lösung mit der 3—4-fachen Menge Äther.

Nach längerem Stehen krystallisiert das Methylierungsprodukt in farblosen, dünnen, quadratischen Blättchen aus, die nach weiterem 2-maligem Umkrystallisieren aus abs. Alkohol bei 144° sintern und bei 147° scharf durchschmelzen.

---

[1]) J. chem. Soc., London **93**, 1151 (1908).

Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist tiefrot, entspricht also ganz der des zugrunde liegenden Tetramethyloxy-hämatoxylins; sie ist aber wesentlich beständiger als letztere. Erst nach längerem Stehen bzw. beim Erwärmen geht sie in eine grünstichig-gelbe Farbe über, die bei sehr großer Verdünnung von einer schwach grünlichen Fluorescenz begleitet ist. Verdünnt man die gelb gewordene Lösung von 0,5 g $\mu$-Methyläther in 5 ccm konz. Schwefelsäure mit Eisessig, so scheidet sich das gleiche Pyryliumsalz aus, das auch aus dem freien Oxykörper erhalten worden ist. In konz. Salzsäure und in Ameisensäure löst sich der $\mu$-Methyläther mit prächtig karminroter Farbe, die sich auch bei längerem Stehen nicht verändert. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung geht der Äther in Tetramethyl-hämatoxylon über, das durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Zur Analyse trocknen bei 80° und 12 mm Druck.

4,612 mg Subst.: 10,985 mg $CO_2$ 2,560 mg $H_2O$. — 3,494 mg Subst.: 10,365 mg AgJ (Zeiselbestimmung).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{21}H_{24}O_7$ | Ber. | C 64,92 | H 6,23 | $OCH_3$ 39,96 |
| | Gef. | „ 64,96 | „ 6,21 | „ 39,31 |

Reduktionsversuche. Durch Natriumhyposulfit und Salzsäure in wäßrig-alkoholischer Lösung wird der Methyläther, ganz wie der freie Oxykörper, zum Tetramethyl-anhydrohämatoxylin (Tetramethoxychrominden) reduziert. Die gleiche Reduktion erfolgt mit Zinkstaub und Salzsäure. Das Reduktionsprodukt wurde durch seine halochromen Eigenschaften, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem Anhydrokörper identifiziert.

Reduziert man den Methyläther mit Wasserstoff bei Gegenwart von $Pd/BaSO_4$, so entsteht — wiederum in Analogie mit dem Verhalten des freien Oxykörpers — Tetramethyl-desoxyhämatoxylin (Tetramethoxychromindan). Auch hier war die Identifizierung des Reduktionsproduktes leicht durchzuführen.

### 4. Salze des $\mu$-Methyläthers

#### Chlorid

Man löst 0,5 g Methyläther in wenigen Tropfen heißen Alkohols und gibt zur Lösung 2—3 Tropfen rauchende Salz-

säure. Aus der tiefroten Flüssigkeit scheiden sich bald dunkelrote Nädelchen mit grünem Oberflächenglanz aus, die auf Ton über Natronkalk getrocknet werden. Das so erhaltene Salz enthält wechselnde Mengen überschüssigen Chlorwasserstoffs. So entsprach eine Probe der Formel $[C_{21}H_{23}O_6]Cl$, $HCl$, $4H_2O$, eine andere Probe aber der Formel $4[C_{21}H_{23}O_6]Cl$, $HCl$, $8H_2O$. Mitgeteilt sei hier nur die Analyse des zweiten sauren Chlorids.

4,734 mg Subst.: 9,600 mg $CO_2$, 2,570 mg $H_2O$. — 14,240 mg Subst.: 5,820 mg AgCl. — 3,318 mg Subst.: 8,460 mg AgJ (Zeisel-Bestimmung).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ber. | C 55,77 | H 5,64 | Cl 9,82 | $OCH_3$ 34,23 |
| Gef. | „ 55,51 | „ 5,93 | „ 10,09 | „ 33,98 |

Erhitzt man die sauren Salze auf 45° bei 12 mm Druck, so wird der überschüssige Chlorwasserstoff abgegeben und es hinterbleibt das ebenfalls rotgefärbte neutrale Chlorid der Formel $[C_{21}H_{23}O_6]Cl$, $2H_2O$. Die Entwässeruug des Hydrats gelingt nicht, da bei höheren Temperaturen weitergehende Zersetzung erfolgt. Durch Wasser wird das Chlorid augenblicklich entfärbt, ohne in Lösung zu gehen. Bei dieser Hydrolyse wird der freie $\mu$-Methyläther vom Schmp. 147° zurückgebildet.

Analyse des Dihydrats.

4,766 mg Subst.: 9,915 mg $CO_2$, 2,510 mg $H_2O$. — 13,335 mg Subst.: 4,535 mg AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber. | C 56,93 | H 5,70 | Cl 8,10 |
| Gef. | „ 56,86 | „ 5,70 | „ 8,41 |

Bromid

Die Darstellung des Bromids entspricht ganz der des Chlorids der Reihe. Man erhält primär dunkelrot gefärbte Krystallnädelchen, die eine tiefgrüne, messingglänzende Oberflächenfarbe zeigen. Es liegt hier ein saures Bromid wechselnder Zusammensetzung vor, welches durch vorsichtiges Erhitzen auf 45° bei 12 mm Druck in das normale, ebenfalls rote Bromid $[C_{21}H_{23}O_6]Br$, $H_2O$ übergeht. Durch wäßriges Ammoniak wird das Bromid zum freien $\mu$-Methyläther hydrolysiert.

Saures Bromid (eine von vielen Proben).

0,0872 g Subst. verloren beim Erhitzen 0,0450 g an Gewicht. — 4,707 mg Subst.: 8,805 mg $CO_2$, 2,170 mg $H_2O$. — 9,690 mg Subst.: 4,920 mg AgBr. — 3,021 mg Subst.: 7,250 mg AgJ (Zeisel-Bestimmung).

$3\,[C_{21}H_{23}O_6]Br,\ HBr,\ 3H_2O$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C 50,86 | H 5,08 | Br 21,50 | $OCH_3$ 31,28 | HBr 5,44 |
| Gef. | „ 51,02 | „ 5,15 | „ 21,60 | „ 31,70 | „ 5,16 |

Monohydrat.

4,861 mg Subst.: 9,520 mg $CO_2$, 2,410 mg $H_2O$. — 11,848 mg Subst.: 4,867 mg AgBr.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $[C_{21}H_{23}O_6]\,Br,\ H_2O$ | Ber. C 53,73 | H 5,37 | Br 17,04 |
| | Gef. „ 53,42 | „ 5,54 | Br 17,48 |

Perchlorat

Fällt auf Zusatz von 70%-iger wäßriger Überchlorsäure zu einer Lösung des $\mu$-Methyläthers in wenig heißem Alkohol in kurzer Zeit in Form dunkelviolett gefärbter Nädelchen aus. Trocknen über Natronkalk im Vakuum. Das Perchlorat ist viel hydrolysenbeständiger als das Chlorid und Bromid der Reihe. Erst nach kurzem Erwärmen mit verdünntem wäßrigem Ammoniak tritt Hydrolyse zum freien $\mu$-Methyläther ein.

10,290 mg Subst.: 3,180 mg AgCl.

| | | |
|---|---|---|
| $[C_{21}H_{23}O_6]ClO_4$ | Ber. Cl 7,53 | Gef. Cl 7,64 |

5. $\mu'$-Methyläther des Tetramethyl-$\mu$-oxy-hämatoxylins (3,4,9,10,$\mu'$-Pentamethoxy-$\mu'$-oxy-chromindan)

Man trägt in eine heiße Lösung von 1,4 g KOH in 100 ccm wasserfreiem Methylalkohol in kleinen Portionen 5 g des Chlorids des Dioxykörpers ein und erwärmt 2 Stunden auf dem Wasserbad. Dann wird filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert. der braun-rote Rückstand mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Aus Methylalkohol mehrfach umkrystallisiert: Derbe, farblose Prismen, die bei 159° schmelzen und mit dem entsprechenden Äthyläther vom Schmelzpunkt 158° eine deutliche Schmelzpunktsdepression geben. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Chloroform und Benzol. Konz. Mineralsäuren lösen mit tiefroter Farbe und gleichfarbigem Ablauf. Analysiert wurde die lufttrockene Substanz; sie zeigte bei 60° im Vakuum keinen Gewichtsverlust.

5,036 mg Subst.: 11,985 mg $CO_2$, 2,790 mg $H_2O$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{21}H_{24}O_7$ | Ber. C 64,95 | H 6,22 | Gef. C 64,90 | H 6,19 |

Durch Chromsäure in Eisessiglösung wird der $\mu'$-Methyläther zum Tetramethyl-hämatoxylon oxydiert.

Fügt man zu einer konz. alkoholischen Lösung des $\mu'$-Methyläthers einige Tropfen 70%-iger wäßriger Überchlorsäure, so scheiden sich in kurzer Zeit die rotvioletten, langen Nadeln des Perchlorats des Dioxykörpers aus, die zur Analyse über Natronkalk im Vakuum getrocknet werden.

13,244 mg Subst.: 4,240 mg AgCl.

$[C_{20}H_{21}O_6]ClO_4$ Ber. Cl 7,76 Gef. Cl 7,92

6. $\mu'$-Äthyläther des Tetramethyl-$\mu'$-oxy-hämatoxylins (3,4,9,10-Tetramethoxy-$\mu'$-äthoxy-$\mu$-oxy-chromindan)

Darstellung mit Hilfe von Ammoniak. Man gibt zu 50 ccm, bei Zimmertemperatur mit Ammoniak gesättigtem, wasserfreiem Äthylalkohol in kleinen Portionen 1 g des Chlorids des Dioxykörpers und leitet noch 4 Stunden lang in das Reaktionsgemisch Ammoniak ein. Dann filtriert man die gelbe Lösung ab und dampft sie im Vakuum zur Trockne ein. Krystallisiert man den fast farblosen Rückstand mehrfach aus Alkohol um, so erhält man farblose Nädelchen, die bei 158° schmelzen. Gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform, Eisessig und Aceton; schwer löslich in Äther und Benzol. Konz. Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure lösen mit tiefroter Farbe und gleichfarbigem Ablauf.

Darstellung mit Hilfe von Ätzkali. Man gibt zu einer Lösung von 0,2 g Ätzkali in 50 ccm abs. Alkohol in kleinen Portionen 1 g des Chlorids des Dioxykörpers. Das dunkelrote Salz geht dann schnell in Lösung, wobei die Farbe verschwindet. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad dampft man die fast farblose, alkalisch reagierende Flüssigkeit zur Trockne ein, wäscht den Rückstand mit Wasser, filtriert ihn ab, trocknet ihn auf Ton und krystallisiert ihn mehrfach aus Alkohol um. Man erhält wiederum farblose Nädelchen, die bei 158° schmelzen und mit dem nach dem ersteren Verfahren dargestellten Äther keine Schmelzpunktsdepression geben.

Bei der Oxydation des Äthyläthers mit Chromsäure in wenig Eisessig (1,5 g Subst., 0,5 g Chromsäure) entsteht glatt Tetramethyl-hämatoxylon.

3,975 mg Subst. (lufttr.).: 9,555 mg $CO_2$, 2,325 mg $H_2O$. — 4,045 mg Subst. (1 Tag i. V. über $CaCl_2$ getr.): 9.740 mg $CO_2$, 2,330 mg $H_2O$. —

5,342 mg Subst. (bei 80° im Hochvakuum getrocknet): 12,810 mg $CO_2$, 3,020 mg $H_2O$.

$C_{22}H_{26}O_7$ Ber. C 65,67 H 6,51
Gef. „ 65,56, 65,67, 65,45 „ 6,54, 6,45, 6,51

0,0192 g Subst., gelöst in 0,3529 g Campher gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 5,60°.

Ber. M = 402 Gef. M = 388

Gibt man zu einer gesättigten, alkoholischen Lösung des Äthyläthers 70%-ige wäßrige Überchlorsäure, so krystallisiert fast augenblicklich das Perchlorat des Dioxykörpers in den charakteristischen, rotvioletten, langen Nadeln aus.

9,537 mg Subst. (getr. über Natronkalk i. V.): 3,011 mg AgCl.

$[C_{20}H_{21}O_6]ClO_4$ Ber. Cl 7,76 Gef. Cl 7,81

Wird der Äthyläther mit Wasserstoff bei Gegenwart von $Pd/BaSO_4$ in der gleichen Weise, wie es beim Dioxykörper geschehen ist, reduziert und dann das Reaktionsgemisch wie üblich aufgearbeitet, so erhält man Tetramethyl-desoxy-hämatoxylin (Tetramethoxy-chromindan). Die Verbindung krystallisiert nach dem Umlösen aus wenig heißem Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 151—152°, die sich in konz. Schwefelsäure schwach gelb mit fast farblosem Ablauf lösen.

Der dem $\mu'$-Äthyläther entsprechende $\mu'$-Methyläther gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von $Pd/BaSO_4$ ebenfalls den Desoxykörper.

Es werden also Hydroxylgruppe wie auch Methoxyl- bzw. Äthoxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt.

### c) *Tetramethyl-iso-hämatoxylin und seine Abwandlungen*

#### 1. $\alpha$-Tetramethyl-iso-hämatoxylin, $C_{20}H_{22}O_6$

Diese Verbindung, deren Darstellung auf S. 220 angegeben ist, krystallisiert in farblosen, ineinander verfilzten Nädelchen vom Schmp. 196°, die sich in konz. Schwefelsäure blutrot mit gleicher Ablauffarbe lösen. Zur Analyse trocknen bei 80° i. V.

4,661 mg Subst.: 11,425 mg $CO_2$, 2,590 mg $H_2O$.

$C_{20}H_{22}O_6$ Ber. C 67,01 H 6,19 Gef. C 66,87 H 6,21

Bei einer Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff (verbessertes Verfahren von Schmitz-Dumont und Hamann) wurden bei Anwendung von 0,187 g Subst., gelöst in 5,2 g Pyridin und 16,8 g Xylol, 0,30% aktiver Wasserstoff gefunden. Für 1 aktives H berechnet sich ein Wert von 0,28%.

Perchlorat. Löst man den $\alpha$-Isokörper in 70%-iger wäßriger Überchlorsäure und läßt die tiefrote Lösung einige Zeit stehen, so scheiden sich dunkelrote, lange Nadeln des Perchlorats der Reihe aus. Sie sind sehr beständig gegen Wasser. Wäßriges Ammoniak hydrolysiert sofort. Das Salz wurde nicht analysiert.

Acetylierungsversuche. Es gelang nicht, den $\alpha$-Isokörper mit Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid oder Thioessigsäure zu acetylieren.

Oxydation. Man versetzt eine Lösung von 0,5 g des $\alpha$-Isokörpers in 5 ccm Eisessig tropfenweise unter Eiskühlung mit einer konz. wäßrigen Lösung von 0,25 g Chromsäure. Nach einiger Zeit verdünnt man mit Wasser, läßt etwa 12 Stunden stehen und krystallisiert den abgeschiedenen, krystallinen Niederschlag aus wenig Alkohol um. Das reine Oxydationsprodukt bildet farblose Nadeln vom Schmp. 172°, die sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe und braunstichig-rotem Ablauf lösen. Das Gemisch des Oxydationsproduktes mit Tetramethyl-hämatoxylon zeigt eine deutliche Schmelzpunktsdepression. Die Verbindung ist in kaltem wie in heißem wäßrigen Alkali unlöslich. Sie ließ sich nicht in ein Oxim bzw. Semicarbazon überführen.

4,742, 4,618 mg Subst.: 11,240, 10,865 mg $CO_2$, 2,370, 2,210 mg $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{20}H_{20}O_7$ | Ber. | C 64,51 | H 5,41 |
| | Gef. | „ 64,64, 64,17 | „ 5,59, 5,35 |

## 2. $\beta$-Tetramethyl-iso-hämatoxylin, $C_{20}H_{22}O_6$

Man gibt zu einer Lösung von 0,3 g des $\alpha$-Isokörpers in wenig wasserfreiem Benzol etwa 0,9 g Phosphorpentoxyd und erhitzt das Reaktionsgemisch 2 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden. Dann gießt man die Lösung vom Rückstand ab und zieht diesen mehrmals mit wenig heißem Benzol aus. Die vereinigten benzolischen Lösungen hinterlassen beim Ein-

dampfen ein fast farbloses Öl, das mit wenig Methylalkohol aufgenommen wird. Aus der methylalkoholischen Lösung scheiden sich nach kurzer Zeit farblose Krystalle ab, die nach weiterem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den maximalen Schmp. 163° zeigen. Es liegt hier die $\beta$-Form des Isokörpers vor, deren Lösungfarbe in konz. Schwefelsäure ebenfalls blutrot ist. Zur Analyse trocknen bei 80° i. V.

5,108 mg Subst.: 12,510 mg $CO_2$, 2,750 mg $H_2O$.

$C_{20}H_{22}O_6$ Ber. C 67,01 H 6,19 Gef. C 66,89 H 6,03

Oxydation. Bei der Oxydation des $\beta$-Isokörpers mit Chromsäure entsteht die gleiche Verbindung $C_{20}H_{20}O_7$, die auch aus dem $\alpha$-Körper erhalten wurde.

Acetylierung. Man erhitzt 0,05 g $\beta$-Isokörper mit wenig Essigsäureanhydrid und einem Überschuß an wasserfreiem Natriumacetat 3 Stunden lang zum Sieden, dampft das Reaktionsgemisch mehrfach mit Methylalkohol ab, nimmt den trocknen Rückstand mit wasserfreiem Aceton auf, filtriert und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Aus Alkohol umkrystallisiert: Kleine, farblose Nadeln vom Schmp. 144°, die zur Analyse i. V. getrocknet werden.

4,987 mg Subst.: 12,040 mg $CO_2$, 2,750 mg $H_2O$.

$C_{22}H_{24}O_7$ Ber. C 65,96 H 6,04 Gef. C 65,86 H 6,17

Es liegt also ein Monoacetylderivat des $\beta$-Oxykörpers vor. Mit alkoholischer Kalilauge läßt es sich durch kurzes Aufkochen glatt zum freien $\beta$-Isokörper vom Schmp. 163° verseifen.

d) *Tetramethyl-allo-hämatoxylin und seine Abwandlungen*

1. $\beta$-Tetrametyl-allo-hämatoxylin, $C_{20}H_{22}O_6$

Über die Darstellung des Allokörpers, und zwar der niedriger schmelzenden $\beta$-Form, vgl. S. 220. Aus wenig abs. Alkohol umkrystallisiert: Farblose, große Krystalle vom Schmp. 150°, die sich in konz. Schwefelsäure blutrot mit gleicher Ablauffarbe lösen. Durch alkoholische Natronlauge wird die Verbindung weder in der Kälte noch in der Wärme verändert. Zur Analyse trocknen i. V. bei 80°.

4,978 mg Subst.: 12,175 mg $CO_2$, 2,740 mg $H_2O$.

$C_{20}H_{22}O_6$ Ber. C 67,01 H 6,19 Gef. C 66,71 H 6,16

Bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff wurden bei Anwendung von 0,1142 g Subst., gelöst in 5,4 g Pyridin und 10,95 g Xylol 0,08% aktiver H gefunden. Für 1 aktives H-Atom berechnen sich 0,28% H. Ein Kontrollversuch ergab das gleiche Resultat.

Es gelang weder die Acetylierung noch die Oximierung des $\beta$-Allokörpers.

2. $\alpha$-Tetramethyl-allo-hämatoxylin, $C_{20}H_{22}O_6$

Man gibt zu einer Lösung von 1 g $\beta$-Allokörper in 10 ccm wasserfreiem Benzol die 3-fache Gewichtsmenge Phosphorpentoxyd und erwärmt das Reaktionsgemisch längere Zeit auf dem Wasserbad. Dann gießt man die noch heiße Flüssigkeit ab, zieht den Rückstand mehrfach mit wenig heißem Benzol aus und dampft die vereinigten Benzolfiltrate auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Ausbeute 1 g. Das Reaktionsprodukt, welches i. V. über Paraffin gut getrocknet werden muß, krystallisiert aus Anisol in feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 165—166°, die mit dem $\beta$-Allokörper eine starke Depression geben und sich wie dieser mit blutroter Farbe in konz. Schwefelsäure lösen. Zur Analyse trocknen i. V. bei 80°.

5,088 mg Subst.: 12,500 mg $CO_2$, 2,810 mg $H_2O$.

$C_{20}H_{22}O_6$ Ber. C 67,01 H 6,19 Gef. C 67,00 H 6,17

Auch der $\alpha$-Allokörper läßt sich nicht acetylieren. Alle Versuche, ihn durch Kochen mit verd. Säuren oder Alkali wieder rückwärts in die $\beta$-Form umzuwandeln, waren vergeblich.

Mit Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther, Aceton und Pyridin bildet der $\alpha$-Allokörper charakteristische Molekülverbindungen. Sie krystallisieren alle in farblosen Nadeln, deren Zersetzungspunkt bei etwa 125—135° liegt. Analysiert wurde die Verbindung mit Alkohol. Sie krystallisiert aus heißem Alkohol beim Erkalten in farblosen Nädelchen, die sich bei 125—132° unter Aufschäumen zersetzen und sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe lösen.

0,1207 g Subst. verloren bei 80° und 12 mm Druck 0,0072 g an Gewicht. — 4,684 mg Snbst.: 11,249 mg $CO_2$, 2,700 mg $H_2O$.

$2C_{20}H_{22}O_6.C_2H_5OH$ Ber. C 66,14 H 6,61 $C_2H_5OH$ 6,04
Gef. „ 65,98 „ 6,49 „ 5,96

### e) *Tetramethyl-desoxy-hämatoxylin (3,4,9,10-Tetramethoxy-chromindan)*

Über diese Verbindung, die in geringer Menge bei der Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylons mit amalgiertem Zink und Salzsäure entsteht, ist das Notwendige schon auf S. 221 gesagt worden.

### f) *Pinakonkörper*, $C_{40}H_{42}O_{14}$

Über die Darstellung dieser Verbindung vgl. S. 220 u. 222. Aus viel heißem Eisessig krystallisiert dieses Reduktionsprodukt in feinen, farblosen Blättchen, die bei 287°, unter vorhergehender Braunfärbung, unter weitgehender Zersetzung schmelzen[1]). Es löst sich in konz. Schwefelsäure primär mit tannengrüner Farbe, die aber bald in ein schmutziges Gelb übergeht. Zur Analyse trocknen i. V. bei 80°.

4,809 mg Subst.: 11,320 mg $CO_2$, 2,455 mg $H_2O$.

$C_{40}H_{42}O_{14}$ Ber. C 64,34 H 5,67 Gef. 64,20 H 5,71

0,0098 g Subst., gelöst in 0,3361 g Campher, gaben eine Schmelzpunktserniedrigung von $\Delta t = 1{,}7°$.

Mol.-Gew. Ber. 746 Gef. 807

Acetylierung. Eine Lösung von 1 g Pinakonkörper in 10 ccm Essigsäureanhydrid wird nach Zugabe eines Überschusses an wasserfreiem Natriumacetat 4 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Dann wird mit Wasser verdünnt und das Acetylierungsprodukt mit Benzol ausgezogen. Beim Abdampfen des Benzols hinterbleibt eine fast farblose, zum Teil krystalline Masse, die aus heißem Eisessig umkrystallisiert wird. Farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 291°, die sich im Gegensatz zum Ausgangsprodukt leicht in heißem Eisessig lösen. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure primär tannengrün.

4,623 mg Subst.: 10,130 mg $CO_2$, 2,220 mg $H_2O$.

$C_{40}H_{40}O_{12}(OCOCH_3)_2$ Ber. C 63,59 N 5,57 Gef. C 63,34 N 5,71

Oxydation. Bei der Oxydation des Pinakonkörpers mit Chromsäure (1 g Pinakonkörper, gelöst in Eisessig, 0,6 g Chromsäure, gelöst in wenig Wasser) wird Tetramethyl-hämatoxylon erhalten.

---

[1]) In der vorläufigen Mitteilung Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1926 (1928) ist der Zersetzungspunkt zu 283° angegeben.

### g) *Trimethyl-μ'-oxy-brasilin (3,9,10-Trimethoxy-μ,μ'-dioxychromindan) und seine Abwandlungen*

#### 1. Trimethyl-μ'-oxy-brasilin

Die Darstellung dieser bei 167—167,5° schmelzenden Verbindung, die sich durch eine tiefrote Halochromie auszeichnet, ist auf S. 223 angegeben worden. Zur Analyse trocknen bei 80° i. V. (kein Gewichtsverlust).

5,056 mg Subst.: 12,300 mg $CO_2$, 2,73 mg $H_2O$.
$C_{19}H_{20}O_6$ Ber. C 66,25 H 5,86 Gef. C 66,35 H 6,04

Es gelang nicht, den Oxykörper mit Aceton bei Gegenwart von HCl zu kondensieren, während sich die gleiche Reaktion in der Hämatoxylinreihe glatt durchführen läßt.

Es konnte auch kein Acetylderivat des Oxykörpers dargestellt werden.

##### Oxydation

Man gibt zu einer Lösung von 0,2 g Oxykörper in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur tropfenweise unter Eiskühlung eine wäßrige Lösung von 0,1 g Chromsäure. Dann läßt man mehrere Stunden stehen und verdünnt mit Wasser. Es scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit Trimethyl-brasilon erwies.

##### Reduktion

Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von $Pd/BaSO_4$. Man gibt zu einer Lösung von 2 g Oxykörper in 50 ccm Eisessig 0,2—0,3 g $Pd/BaSO_4$-Katalysator und schüttelt in einer Schüttelbirne mit Wasserstoff gut durch. Sobald etwa 145 ccm Wasserstoff aufgenommen sind, unterbricht man die Reaktion, filtriert und fällt aus dem Filtrat das Reduktionsprodukt unter Zusatz von Wasser und fester Soda aus. Aus Alkohol umkrystallisiert: Lange, dünne Nädelchen, die bei 170—171° schmelzen und mit konz. Schwefelsäure eine gelb-orange Halochromie geben. Nach Aussehen, Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Halochromie ist das Reduktionsprodukt identisch mit dem Trimethyl-anhydro-brasilin (Trimethoxy-chrominden) vom Schmp. 170—171°.

Der Versuch, den Oxykörper mit Wasserstoff bei Gegenwart von $Pd/BaSO_4$ in abs. Methyl- oder Äthylalkohol zu

reduzieren, verlief negativ; es wurde das Ausgangsprodukt zurückerhalten.

Reduktion mit Natriumhyposulfit. Man versetzt eine alkoholische Lösung von 2 g Oxykörper mit einer konz. wäßrigen Lösung von 4 g Natriumhyposulfit und einigen Tropfen konz. Salzsäure, erwärmt 2 Stunden auf dem Wasserbad und verdünnt mit Wasser. Es fällt ein fast farbloser, krystalliner Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisiert wird. Schöne, lange Nadeln, die nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Halochromie wiederum identisch mit dem Trimethylanhydro-brasilin sind.

2. Perchlorat des Oxykörpers, $[C_{19}H_{19}O_5]ClO_4$

Man versetzt eine Lösung von 0,15 g Oxykörper in Alkohol mit einigen Tropfen 20%-iger wäßriger Überchlorsäure. Es bildet sich eine intensiv rot gefärbte Lösung, aus der im Vakuumexsiccator über Natronkalk bald rote Nädelchen auskrystallisieren, die einige Tage lang über Natronkalk getrocknet werden.

14,283 mg Subst.: 4,990 mg AgCl.

$[C_{19}H_{19}O_5]ClO_4$ Ber. Cl 8,31 Gef. Cl 8,64

Wird zur alkoholischen Lösung des Perchlorats wäßriges Ammoniak gegeben, so fällt ein farbloser Niederschlag aus, der, aus Alkohol umkrystallisiert, nach Schmelzpunkt, Krystallform und Halochromie identisch mit dem freien Oxykörper ist.

3. Chlorid des Oxykörpers, $[C_{19}H_{19}O_5]Cl, 2H_2O$

Gibt man zu einer Lösung von 0,2 g Oxykörper in Alkohol 2—3 Tropfen konz. Salzsäure, so erstarrt das Reaktionsgemisch nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei schöner, roter Nädelchen. Sie werden über Natronkalk im Vakuumexsiccator getrocknet.

12,999 mg Subst.: 4,705 mg AgCl.

$[C_{19}H_{19}O_5]Cl, 2H_2O$ Ber. Cl 8,90 Gef. Cl 8,95

Erhitzt man das Salz im Vakuum auf die Temperatur des siedenden Äthers, so wird 1 Mol. Wasser abgegeben, und es hinterbleibt das Monohydrat des Chlorids, das ebenfalls rot gefärbt ist.

0,0985 g Dihydrat nahmen beim Erhitzen um 0,0050 g an Gewicht ab.

Für Abgabe von 1 Mol. Ber. $H_2O$ 4,52 Gef. $H_2O$ 5,07.

5,091 mg Monohydrat: 11,115 mg $CO_2$, 2,55 mg $H_2O$. — 9,541 mg Monohydrat, 3,660 mg AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $[C_{19}H_{19}O_5]Cl, H_2O$ | Ber. C 59,92 | H 5,56 | Cl 9,32 |
| | Gef. „ 59,55 | „ 5,60 | „ 9,49 |

Es gelang nicht, das letzte Molekül Wasser aus dem Chlorid durch Erhitzen zu entfernen. Wird das Salz auf die Temperatur des siedenden Benzols im Vakuum erwärmt, so erfolgt bereits weitgehende Veränderung. Da vermutet wurde, daß bei höheren Temperaturen neben der $H_2O$-Abgabe Abspaltung von $CH_3Cl$ erfolgt, so wurde ein quantitativer Versuch bei der Temperatur des siedenden Xylols im Vakuum durchgeführt.

0,0202 g Dihydrat erlitten einen Gewichtsverlust von 0,0048 g = 23,76 %, wobei sich die Subst. schwarz färbte. Für die Abgabe von $2\,H_2O + 1\,CH_3Cl$, also für die Bildung von $C_{18}H_{16}O_5$ berechnet sich ein Verlust von 21,71 %.

Die Analyse der schwarzen Substanz ergab folgende Werte (Die Doppelanalysen rühren von verschiedenen Substanzproben her):

Substanzprobe a.

4,855 mg Subst.: 12,550 mg $CO_2$, 2,200 mg $H_2O$. — 10,982 mg Subst.: 0,435 mg AgCl. — 3,027 mg Subst.: 5,350 mg AgJ (Zeisel-Bestimmung).

Substanzprobe b.

4,600 mg Subst.: 11,875 mg $CO_2$, 1,990 mg $H_2O$. — 6,374 mg Subst.: 0,140 mg AgCl. — 3,301 mg Subst.: 5,910 mg AgJ (Zeisel-Bestimmung).

$C_{18}H_{16}O_5$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ber. | C 69,23 | H 5,13 | Cl 0,00 | $OCH_3$ 19,87 |
| Gef. | „ 70,50, 70,41 | „ 5,07, 4,84 | „ 0,98, 0,54 | „ 23,35, 23,65 |

Demnach ist also die Reaktion im wesentlichen im gewünschten Sinn verlaufen; es hat Abspaltung von $H_2O$ und $CH_3Cl$ stattgefunden, so daß eine chinoide Substanz entstanden sein muß. Alle Versuchs aber, diese Substanz durch Umkristallisieren oder durch Umfällen zu reinigen, scheiterten. Es wurden stets wieder schwarze, amorphe Produkte mit schönem, glänzendem Bruch erhalten. In Alkohol löst sich die schwarze Verbindung mit braun-gelber Farbe; in Petroläther, Ligroin und Wasser ist sie unlöslich.

### 4. Bromid des Oxykörpers $[C_{19}H_{19}O_5]Br, {}^1/_2H_2O$

Man gibt zu einer möglichst konz. alkoholischen Lösung von 0,3 g Oxykörper einige Tropfen einer reinen 50%-igen Bromwasserstoffsäure. Nach einigem Stehen krystallisiert aus der roten Lösung das Bromid in kleinen, roten Nädelchen aus. Nach dem Trocknen des Salzes im Vakuum bei der Temperatur des siedenden Äthers liegt ein Hemihydrat vor.

4,545 mg Subst.: 9,105 mg $CO_2$, 2,080 mg $H_2O$. — 7,821 mg Subst.: 3,520 mg AgBr

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $[C_{19}H_{19}O_5]Br,{}^1/_2H_2O$ | Ber. | C 54,80 | H 4,85 | Br 19,21 |
| | Gef. | „ 54,64 | „ 5,12 | „ 19,15 |

### 5. Sulfat des Oxykörpers $[C_{19}H_{19}O_5]\,SO_4H$

Man fügt zu einer konz. Lösung von 0,2 g Oxykörper in Alkohol 1—2 Tropfen konz. Schwefelsäure. Aus der roten Lösung krystallisiert das Sulfat bald in roten Nädelchen aus; schließlich erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem roten Krystallbrei. Trocknen des Salzes über Natronkalk.

14,948 mg Subst.: 8,060 mg $BaSO_4$.

| | | |
|---|---|---|
| $[C_{19}H_{19}O_5]SO_4H$ | Ber. S 7,56 | Gef. S 7,71 |

### 6. $\mu$-Methyläther des Trimethyl-$\mu'$-oxy-brasilins (3,9,10,$\mu$-Tetramethoxy-$\mu'$-oxy-chromindan)

Man erhitzt 2 g Trimethyl-$\mu'$-oxy-brasilin in einem kleinen Kölbchen so lange auf dem Wasserbad mit 5—6 Pastillen von festem Kaliumhydroxyd (Gewicht je 0,1 g) und 0,5 ccm Alkohol, bis sich eine glasige Masse gebildet hat. Dauer etwa 1—2 Stunden. Dann fügt man im Verlauf mehrerer Stunden auf dem Wasserbad nach und nach einen großen Überschuß an Methyljodid und soviel Kalilauge hinzu, daß die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt. Nach beendigter Reaktion verdünnt man mit Wasser und nimmt das ausgeschiedene Öl mit Äther auf. Man trocknet die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat und dampft den Äther ab. Es hinterbleibt ein gelbliches, bei Eiskühlung glasig erstarrendes Öl, welches durch nochmaliges Aufnehmen in Äther, Filtrieren der Lösung und Verdunsten des Äthers gereinigt wird. Die glasige Substanz, die sich nicht krystallisieren ließ, hat einen Erweichungspunkt

von 54—60°. Ebenso wie der freie Oxykörper löst sich auch sein Methyläther in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die allmählich unter Auftreten von grüner Fluorescenz in Gelb übergeht. Die Pyryliumsalzbildung tritt hier aber etwas langsamer als beim Grundkörper ein.

4,743 mg Subst.: 11,645 mg $CO_2$, 2,720 mg $H_2O$. — 3,411 mg Subst.: 9,170 mg AgJ (Zeisel-Bestimmung).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{20}H_{22}O_5$ | Ber. C 67,04 | H 6,15 | $OCH_3$ 34,64 |
| | Gef. „ 66,96 | „ 6,42 | „ 35,52 |

Für ein glasiges Produkt stimmt die Analyse befriedigend.

Reduktion. Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g Methyläther in Alkohol eine konz. wäßrige Lösung von 2 g Natriumhyposulfit, erwärmt auf dem Wasserbad und setzt noch 2 bis 3 Tropfen konz. Salzsäure hinzu. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden ist die Reaktion beendet. Man läßt abkühlen, verd. mit Wasser und macht schwach ammoniakalisch. Es scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der aus Alkohol umkrystallisiert wird. Schöne, schwach gelbliche Nädelchen, die in jeder Beziehung identisch mit dem Trimethyl-anhydro-brasilin sind.

### 7. Perchlorat des Methyläthers

Man erhält das Salz durch Zusatz von 70%-iger wäßriger Überchlorsäure zur alkoholischen Lösung des Methyläthers. Schöne, rote Nädelchen, die mit Äther gewaschen und über Natronkalk getrocknet werden.

10,659 mg Subst.: 3,540 mg AgCl.

| | | |
|---|---|---|
| $[C_{20}H_{21}O_5]ClO_4$ | Ber. Cl 8,05 | Gef. Cl 8,22 |

### 8. Chlorid des Methyläthers

Man versetzt eine sehr konz. alkoholische Lösung des Methyläthers mit einigen Tropfen konz. Salzsäure. Nach kurzer Zeit krystallisiert aus der intensiv rotgefärbten Flüssigkeit das gesuchte Chlorid in roten, nadeligen Krystallen aus. Zur Analyse trocknen über Natronkalk.

4,915 mg Subst.: 10,030 mg $CO_2$, 2,72 mg $H_2O$. — 12,058 mg Subst.: 3,780 mg AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $[C_{20}H_{21}O_5]Cl, 3H_2O$ | Ber. C 55,75 | H 6,32 | Cl 8,24 |
| | Gef. „ 55,66 | „ 6,19 | „ 7,74 |

### 9. Bromid des Methyläthers

Man versetzt die alkoholische Lösung des Methyläthers mit 50%-iger wäßriger Bromwasserstoffsäure. Es scheidet sich dann das Bromid in schönen, roten Krystallen aus, die bei gewöhnl. Temperatur über Natronkalk getrocknet werden. Es liegt ein saures Salz der Formel $[C_{20}H_{21}O_5]Br, \frac{1}{2}HBr, 2H_2O$ vor.

4,713 mg Subst.: 8,370 mg $CO_2$, 2,150 mg $H_2O$. — 8,076 mg Subst.: 4,505 mg AgBr.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber. | C 48,24 | H 5,17 | Br 24,09 |
| Gef. | „ 48,44 | „ 5,10 | „ 23,74 |

Im Vakuum, bei der Temperatur des siedenden Äthers, gibt das saure Bromid den überschüssigen Bromwasserstoff ab und geht in das normale Salz über.

8,535 mg Subst.: 3,455 mg AgBr.

$[C_{20}H_{21}O_5]Br, 2H_2O$ Ber. Br 17,49 Gef. Br 17,23

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Chemotherapeutischen Forschungsinstitutes „Georg-Speyer-Haus" Frankfurt a. M.
(Direktor: Geh. Med.-Rat Prof. Dr. R. Otto)

# Über Fett-acylierte Triaryl-methanfarbstoffe

Von **Th. Wagner-Jauregg** und **K. Reinemund**

(Eingegangen am 7. Februar 1938)

Im Rahmen einer chemotherapeutischen Untersuchung schien uns die Heranziehung von Substanzen wünschenswert, in denen im gleichen Molekül ein Triaryl-methanfarbstoff mit einem höheren Fettsäurerest vereinigt ist. Im folgenden beschreiben wir die Darstellung und Eigenschaften einiger derartiger Verbindungen.

Die Einwirkung von destilliertem Chaulmoograsäurechlorid auf Fuchsin in heißem Pyridin lieferte Di-chaulmoogroyl-fuchsin[1]), gleichgültig ob die beiden Komponenten im molekularen Verhältnis 2:1 oder 1:1 zur Umsetzung gebracht wurden. Die Darstellung eines Mono-chaulmoogroyl-fuchsins war uns nicht möglich; ein Unterschied der Reaktionsfähigkeit der beiden primären Aminogruppen des Fuchsins ließ sich demnach bei dieser Reaktion nicht feststellen.

Das Di-chaulmoogroyl-fuchsin (I) ist ein dunkelrotviolettes, amorphes Pulver. Die Löslichkeitseigenschaften des acylierten Farbstoffes sind im Vergleich mit denen des Fuchsins in wesentlicher Weise verändert. Die Substanz ist in Wasser und verd. Salzsäure vollkommen unlöslich. Von Äther, Benzol, Alkohol oder Eisessig wird der acylierte Farbstoff mit dunkelrotvioletter Farbe aufgenommen. Aus der ätherischen Lösung

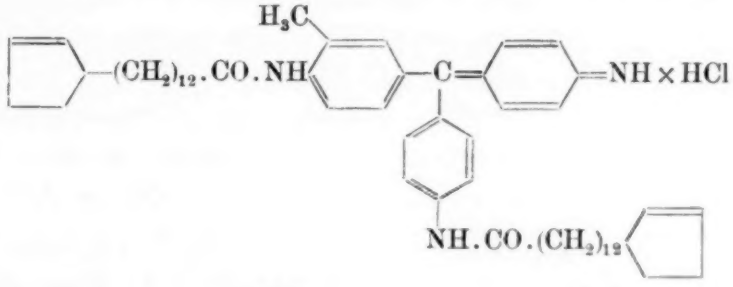
[1]) Dem Nomenklatur-Vorschlag von Th. Wagner-Jauregg u. H. Arnold [Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1459 (1937)] entsprechend ist der Rest der Chaulmoograsäure als „Chaulmoog*royl*-" zu bezeichnen, um eine Unterscheidung von dem zugehörigen Alkylrest („Chaulmoog*ryl*-") zu ermöglichen.

ist er durch Petroläther wieder ausfällbar. Aus Benzol kann man ihn an Aluminiumoxyd adsorbieren, wodurch eine chromatographische Reinigung möglich ist.

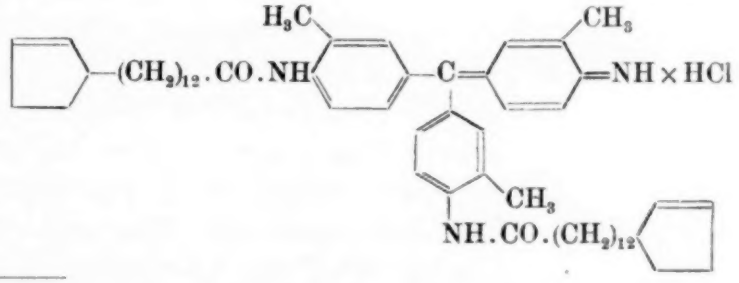
Substanzen mit ähnlichen Eigenschaften ergab auch die Acylierung des Fuchsins mit Undecylensäure-chlorid und des Neufuchsins mit Chaulmoogroyl-chlorid in Pyridin (II). Dagegen war es auf diesem Wege nicht möglich, den Chaulmoograsäurerest in Tryparosan einzuführen.

In der Viktoriablaugruppe stellten wir Säurederivate desjenigen violettblauen Naphthyl-diphenyl-methanfarbstoffes her, der durch Kondensation von Michlers Hydrol mit $\alpha$-Naphthylamin und nachfolgende Oxydation entsteht. Die Umsetzung mit Undecylensäurechlorid ergab ein Acylierungsprodukt, das wir in Form der grün gefärbten Base (III) isolierten. Der Umschlag der Farbe von Blau nach Grün ist auch bei der Einführung des Essigsäurerestes in die Aminogruppen der Naphthyl-diphenyl-methanfarbstoffe beobachtet worden[1]), ebenso bei der Nitrosierung von Viktoriablau BA[1])[2]). In 2 n-Salzsäure löst sich der Farbstoff III mit rotvioletter Farbe. Bei dem entsprechenden Chaulmoograsäurederivat ist die Basizität offenbar schwach ausgeprägt, da die Farbsalze leicht hydrolytisch zur Carbinolbase gespalten werden.

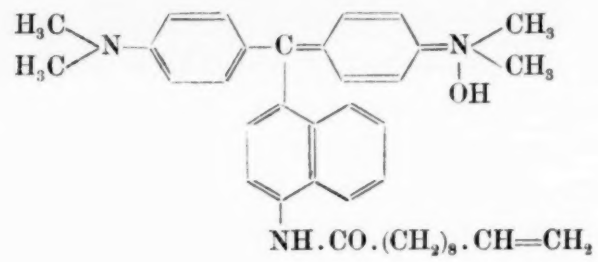
I




II




[1]) E. Noelting, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1919 (1904).
[2]) DRP. 66792.




III

## Beschreibung der Versuche

Chaulmoograsäure-chlorid (Hydnocarpussäure-chlorid)

Die Darstellung erfolgte durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf das „Gemisch der Fettsäuren des Chaulmoograöles" bei 70—80°, nach C. Naegeli und E. Vogt-Markus[1]). Unser Ausgangsmaterial, das wir der I. G. Farbenindustrie A. G., Werk Elberfeld, verdanken, enthielt neben Chaulmoograsäure ($C_{18}H_{32}O_2$) auch Hydnocarpussäure ($C_{16}H_{28}O_2$). In der Literatur wird angegeben, daß das Chaulmoograsäurechlorid nicht destilliert werden könnte. Bei Verwendung von Chaulmoografettsäuren, die mehrmals im Hochvakuum destilliert worden waren, war es uns möglich, das Chlorid der Chaulmoograsäure und der Hydnocarpussäure unter stark vermindertem Druck zu destillieren. Bei der ersten Destillation bleibt ein ziemlich beträchtlicher Rückstand im Kolben. Bei nochmaliger Destillation geht das Gemisch der Chloride der Fettsäuren des Chaulmoograöles als fast farbloses Öl zwischen 150–175° bei 0,3 mm über. Durch fraktionierte Hochvakuumdestillation läßt sich das tiefer siedende Hydnocarpussäure-chlorid vom höher siedenden Chaulmoograsäure-chlorid größtenteils abtrennen.

Chaulmoograsäure-anhydrid (Hydnocarpussäure-anhydrid). Aus manchen Proben des Säurechlorides, die nicht besonders sorgfältig fraktioniert worden waren, schied sich beim Stehen im Eisschrank eine feste Substanz ab. Diese verdankt ihre Entstehung offenbar der Einwirkung des Fettsäurechlorides auf überschüssige Fettsäure und ist wahrscheinlich Chaulmoograsäure- bzw. Hydnocarpussäure-anhydrid. Durch wiederholte Umkrystallisation aus Essigsäure-anhydrid ließ sich die Substanz reinigen und schmolz dann bei 53—55°. Auch beim

[1]) Helv. chim. Acta **15**, 65 (1932).

längeren Kochen von Chaulmoograsäure mit Essigsäure-anhydrid wird ein Teil der Fettsäure in ihr Anhydrid verwandelt. Zur Analyse wurde über Natronkalk im Hochvakuum getrocknet.

4,298, 3,842, 3,780 mg Subst.: 12,49, 11,15, 10,35 mg $CO_2$, 4,425, 3,99, 3,85 mg $H_2O$.

Gef. C 79,25, 79,14, 79,02 H 11,52, 11,62, 11,40

| | | | |
|---|---|---|---|
| Chaulmoograsäure-anhydrid | $C_{36}H_{62}O_3$ (542,5) | Ber. C 79,63 | H 11,51 |
| Hydnocarpussäure-anhydrid | $C_{32}H_{54}O_3$ (486,4) | „ „ 78,94 | „ 11,19 |

Die Zerewitinoff-Bestimmung zeigte die Abwesenheit von aktivem Wasserstoff an.

### Di-chaulmoogroyl-fuchsin (I)

3,3 g Fuchsin (bei 100° i. V. über $P_2O_5$ getrocknet) wurden mit 150 ccm trockenem Pyridin und 5,7 g Chaulmoograsäurechlorid ($Sdp._{0,2\,mm} = 150—160°$) 1—2 Tage auf dem kochenden Wasserbad erhitzt, und nach dem Abgießen vom Ungelösten aus der tief gefärbten Lösung das Pyridin i. V. abgedampft. Die zurückbleibende zähe Masse ging beim Aufnehmen mit wenig Alkohol und verd. Salzsäure bei schwachem Erwärmen in Lösung. Wir verdünnten mit viel Äther und wuschen die ätherische Lösung erst mit verd. Natronlauge, dann mit verd. Salzsäure und schließlich mit destilliertem Wasser; die dabei auftretenden Emulsionen klärten sich nach einigem Stehen. Von Ungelöstem wurde abfiltriert; beim nochmaligen Aufnehmen in verd. HCl-haltigem Alkohol und Ausschütteln, wie oben angegeben, ließ sich daraus noch etwas ätherlösliche Substanz gewinnen. Die vereinigten, getrockneten ätherischen Lösungen wurden zur Trockene verdampft und der Rückstand aus benzolischer Lösung an Aluminiumoxyd chromatographiert. Aus dem Adsorbat ließ sich mit einem Gemisch von 2% Methanol–Benzol eine braun gefärbte Verunreinigung herauslösen. Die darauf folgende Behandlung mit einer Mischung 8% Methanol–Benzol ergab ein nur schwach gefärbtes Waschwasser. Den diacylierten Fuchsinfarbstoff konnten wir mit 32% Methanol–Benzol eluieren. Er wurde aus ätherischer Lösung mit Petroläther (Siedepunkt: bis 40°) umgefällt. Ausbeute: etwa 300 mg.

5,765, 5,578 mg Subst.: 0,262, 0,254 ccm $N_2$ (22°, 738 mm). — 8,738, 6,260 mg Subst.: 1,100, 0,720 mg AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{56}H_{80}O_2N_3Cl$ (862,1) | Ber. N 4,88 | Cl 4,11 |
| | Gef. „ 5,10, 5,11 | „ 3,11, 2,84 |

Der zu geringe Chlorgehalt zeigt an, daß das Farbsalz offenbar leicht zur Base hydrolytisch gespalten wird (vgl. dazu auch S. 251).

Zur Darstellung der Base wurde das Farbsalz in Eisessig gelöst, filtriert und in 10%-iges Ammoniak eingerührt. Die ausfallenden, hell rotviolette Flocken wuschen wir mit destilliertem Wasser, bis das Waschwasser keine Reaktionen mit Nesslers Reagens mehr gab. Trocknen über $P_2O_5$ i. V.

| | | |
|---|---|---|
| $C_{56}H_{81}O_3N_3$ (843,6) | Ber. C 79,8 | H 9,57 |
| | Gef. „ 78,86, 78,91 | „ 9,47, 9,48 |

Die etwas zu tiefen C, H-Werte erklären sich durch die Beimengung von Hydnocarpussäure zur Chaulmoograsäure, aus der das zur Reaktion verwandte Säurechlorid hergestellt wurde.

### Di-chaulmoogroyl-neufuchsin (II)

Darstellung und Eigenschaften analog der Fuchsinverbindung. Die Substanz wurde nicht chromatographisch gereinigt.

6,410, 6,995 mg Subst.: 0,274, 0,301 ccm $N_2$ (30°, 749 mm).

| | | |
|---|---|---|
| $C_{58}H_{84}O_2N_3Cl$ (890) | Ber N 4,71 | Gef. N 4,74, 4,76 |

### Darstellung des Farbstoffes III

Die Herstellung der entsprechenden Leukobase durch Kondensation von α-Naphthylamin mit Tetramethyl-diaminobenzhydrol in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Salzsäure wurde von E. Noelting[1]) beschrieben. Das Rohprodukt befreiten wir mit Zinnchlorür und Schwefelwasserstoff von gefärbten Verunreinigungen[2]).

---

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1908 (1904). Vgl. auch DRP. 27032, Frdl. **1**, 77.

[2]) In Anlehnung an eine Vorschrift zur Reinigung aromatischer Amine von A. Weissberger u. E. Strasser, J. prakt. Chem. [2] **135**, 209 (1932).

Oxydation der Leukobase[1]): 17 g Leukobase wurden in 300 ccm abs. Alkohol gelöst, 30 ccm Eisessig hinzugegeben und 10,6 g Chloranil eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde während einer halben Stunde auf dem Wasserbade gelinde erhitzt und darauf der größte Teil des Lösungsmittels i. V. abgedampft. Nun setzten wir eine Lösung von 10 g KOH in 150 ccm Alkohol hinzu, wobei die tief dunkelblaue Farbe der Lösung nach Rotbraun umschlug. Nach Abdampfen des Alkohols wurde der Rückstand mit destilliertem Wasser aufgenommen, die in dunkel schwarzblauen Flocken ausfallende Farbbase abgesaugt und mit viel destilliertem Wasser gewaschen, und über NaOH und $P_2O_5$ getrocknet. Ausbeute: 14,7 g (83,5 % d. Th.).

5,111 mg Subst.: 0,455 ccm $N_2$ (24°, 757 mm).

$C_{27}H_{29}ON_3$ (411,2) Ber. N 10,21 Gef. N 10,20

Acylierung der Farbbase mit Undecylensäurechlorid. 4,1 g Farbbase ($^1/_{100}$ Mol) wurde in 160 ccm trockenem Benzol gelöst, 4,1 g ($^3/_{100}$ Mol) trockenes, fein gepulvertes Kaliumcarbonat hinzugegeben und bei Siedehitze im Verlauf einiger Stunden 4,1 g ($^2/_{100}$ Mol) Undecylensäurechlorid eingetropft. Die zunächst auftretende Grünfärbung schlug vorübergehend in Braun um. Insgesamt erhitzten wir 12—15 Stunden lang. Nach dem Erkalten wurde die in der Durchsicht bräunlich olivgrüne, stark grün fluorescierende Lösung filtriert und mit 150—200 ccm Benzol verdünnt. Zur Entfernung von überschüssigen Säurechlorid schüttelten wir 3—4-mal mit 8 %-iger Kalilauge aus. (Umschlag der Farbe nach Gelbbraun mit nur schwacher grüner Fluorescenz.) Beim darauffolgenden Durchschütteln mit 2n-Essigsäure ging nicht-acylierter Farbstoff mit blauer Farbe in die wäßrige Schicht über. Der benzolischen Lösung, die mit fortschreitendem Ausschütteln immer reiner grün wurde, ließ sich der acylierte Farbstoff mit 2n-Salzsäure entziehen. In Benzol blieb eine gefärbte Verunreinigung zurück. Die intensiv rotviolett gefärbte salzsaure Lösung wurde in einen Überschuß verdünnten Ammoniaks eingegossen, wobei die Farbbase in grünen Flocken ausfiel. Diese wurden mit Wasser und verd. Essigsäure auf dem Filter ge-

[1]) Analog Versuchen von O. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 206, 130 (1881). DRP. 11412, Frdl. 1, 64.

waschen, wobei sich die verd. Säure mit der dem Ausgangsmaterial eigenen Farbe anfärbte. Die weitere Reinigung erfolgte durch Lösen in Eisessig und Fällen der mit Wasser verd. Lösung mit verd. Ammoniak; die ausfallenden grünen Flocken wurden mit Wasser dekantiert und über $P_2O_5$ getrocknet.

3,930, 3,810 mg Subst.: 11,45, 11,13 mg $CO_2$, 2,82, 2,69 mg $H_2O$. — 29,66, 36,67 mg Subst.: 2,00, 2,50 ccm $N_2$ (25°, 747 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{38}H_{47}N_3O_2$ (577,4) | Ber. C 79,1 | H 8,21 | N 7,28 |
| | Gef. „ 79,45, 79,66 | „ 8,03, 7,90 | „ 7,59, 7,67 |

Der Justus Liebig-Gesellschaft danken wir für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — I. v. W. g. Zur Zeit gilt Preisliste 4. — Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany